



INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

**MESTRADO EM TECNOLOGIAS LABORATORIAIS EM
CIÊNCIAS FORENSES**

DISCRIMINAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE PÓLVORA POR GC/MS E NIRS

Trabalho submetido por
Inês Bordalo Malta Beja e Costa
para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologias Laboratoriais em
Ciências Forenses

novembro de 2019



INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

MESTRADO EM TECNOLOGIAS LABORATORIAIS EM CIÊNCIAS FORENSES

DISCRIMINAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE PÓLVORA POR GC/MS E NIRS

Trabalho submetido por
Inês Bordalo Malta Beja e Costa
para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologias Laboratoriais em
Ciências Forenses

Trabalho orientado por
Prof. Doutor Alexandre Luís de Matos Botica Cortes Quintas

e coorientado por
Mestre Carla Filipa da Silva Ferreira
Prof. Doutor Carlos Proença Família

novembro de 2019

*Dedico este trabalho aos meus pais, Isabel e José
e ao meu avô, Carlos Alberto Malta*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador científico, o Prof. Doutor Alexandre Quintas, por todos os conselhos, pela confiança que sempre depositou em mim, pela motivação e por todo o conhecimento que me deu durante este percurso. À minha coorientadora científica, a Mestre Carla Ferreira, pelo precioso apoio na parte laboratorial, por tudo o que me ensinou e por todos os conselhos que me deu. Ao Prof. Paulo Mascarenhas, pela ajuda imprescindível na parte estatística do trabalho, pela disponibilidade e pelo conhecimento que me transmitiu. À Joana Couceiro, à Ana Luzio e à Daniela Guerreiro, por serem as melhores companheiras de laboratório e por me ajudarem em todas as ocasiões;

Ao Coordenador do Centro Nacional de Peritagens do Departamento de Armas e Explosivos (CNP-DAE), José António dos Santos Pereira, por me orientar durante o estágio, por confiar em mim e por me fazer estar à altura da responsabilidade de realizar um trabalho como este. Ao seu adjunto, Carlos Fidalgo Mateus, por estar sempre presente, por todo o conhecimento que me passou, pela sua disponibilidade e pela vontade de ajudar e de me fazer evoluir. Aos Peritos do CNP, Luís Miguel de Castro Ferreira, José Manuel dos Santos Torres, José Júlio Ferreira Cupido, Tiago Manuel Pinto Medeiros Gouveia e Bruno Miguel Moreira Loureiro, por todo o apoio e ajuda dada na fase de recolha das amostras e por me receberem tão bem durante todo o estágio. Ao diretor do Departamento de Armas e Explosivos, Pedro Nuno Resende Melo Coelho de Moura, por me aceitar no seu departamento e por confiar na seriedade do meu trabalho.

Às entidades Cacicambra, Comércio e Indústria de artigos de Caça, SA, Nobel Sport Portugal, e Luís M. P. Gil, Distribuição Limitada, por fornecerem as pólvoras que foram usadas neste estudo e sem as quais este trabalho não seria possível.

Ao Bruno Fidalgo, à Cristiana Peixe, ao João Miguel Santos e à Carina Mariani, os meus melhores amigos, por estarem sempre presentes ao longo da minha vida e por me acompanharem e aconselharem em todos os momentos, bons e maus.

Ao José Carvalho, o meu namorado, pelo apoio incondicional, pela paciência que tem para mim, por ser o meu porto de abrigo e por nunca me deixar desistir.

À minha família, e em especial aos meus pais, Isabel e José Beja e Costa, por fazerem de mim a pessoa que sou hoje, por todo o apoio, por tudo o que fazem por mim todos os dias e por estarem presentes em todos os momentos da minha vida.

RESUMO

O trabalho que se segue consiste na discriminação de diferentes tipos de pólvora, com base em análises cromatográficas e espectroscópicas, e com o propósito de possibilitar a identificação de amostras de pólvora desconhecida, em contextos policiais e forenses. Estas análises foram efetuadas em 29 tipos de pólvora diferentes, provenientes das três marcas de fabricantes de pólvoras e munições mais comercializadas em Portugal, a *Maxam* (através da sua sucursal portuguesa, a *Cacicambra*), a *Nobel Sports* e a *Baschieri & Pellagri*. Para ambos os métodos foram utilizados três replicados de cada tipo de pólvora, perfazendo um total de 87 amostras. Esta investigação foi realizada em cooperação com o Centro Nacional de Peritagens, sediado no Departamento de Armas e Explosivos da Polícia de Segurança Pública de Lisboa.

A análise química foi efetuada através de GC/MS, o solvente utilizado foi o diclorometano (DCM) e elaborou-se um perfil químico das pólvoras através dos seus cromatogramas, visualizando os diferentes picos cromatográficos e respetivas áreas, correspondentes às substâncias presentes em cada pólvora. A análise espectroscópica foi realizada através de NIRS. Foram efetuadas leituras diretamente nos grãos de pólvora e também na pólvora dissolvida em metil-etil-cetona (MEK). Os espectros foram obtidos através do *Vision Spectral Analysis Software*.

Relativamente aos resultados, através da análise de GC/MS verificou-se a discriminação de 15 das 29 pólvoras, sendo que as restantes 14 apresentaram perfis químicos demasiado semelhantes para poderem ser diferenciados através desta técnica. A análise de NIRS na pólvora dissolvida em MEK revelou-se inconclusiva uma vez que o aparelho apenas conseguiu detetar a presença do solvente utilizado. Já a análise de NIRS dos grãos de pólvora permitiu construir, através dos dados dos espectros, um modelo estatístico capaz de discriminar corretamente todas as 29 pólvoras em estudo, sendo, por isso, a técnica mais robusta apresentada neste estudo.

Palavras-chave: Pólvora, GC/MS, NIRS, Discriminação

ABSTRACT

The following work consists in the discrimination of different types of gunpowder, based on chemical and spectroscopic analysis, with the purpose of enabling the identification of unknown gunpowder samples in police and forensic contexts. These analyses were performed on 29 different types of gunpowder from the three most commercialized brands of gunpowder and ammunition manufacturers in Portugal, *Maxam* (through its Portuguese branch, *Cacicambra*), *Nobel Sports* and *Baschieri & Pellagri*. In both methods, three replicates of each type of gunpowder were used, making a total of 87 samples. This investigation was carried out in cooperation with Centro Nacional de Peritagens (National Expertise Center), based in Departamento de Armas e Explosivos da Polícia de Segurança Pública de Lisboa (Department of Weapons and Explosives of the Lisbon Public Security Police).

The chemical analysis was carried out by GC/MS, where the solvent used was dichloromethane (DCM). A chemical profile of the gunpowder was obtained using their chromatograms, which allowed to visualize the different chromatographic peaks, and their areas, corresponding to the substances present in each gunpowder. Spectroscopic analysis was performed using NIRS. Readings were taken directly on gunpowder grains and also on gunpowder dissolved in methyl-ethyl-ketone (MEK). The spectra were obtained through the *Vision Spectral Analysis Software*.

Regarding the results, GC/MS analysis provided the correct discrimination of 15 of the 29 gunpowder. The remaining 14 showed too similar chemical profiles to be differentiated through this technique. NIRS analysis on MEK-dissolved gunpowder proved inconclusive as the apparatus could only detect the presence of the solvent used. On the other hand, the NIRS analysis in the gunpowder grains allowed to construct, through the spectra data, a statistical model capable of correctly discriminating all 29 gunpowder under study, being, therefore, the most robust technique presented in this study.

Keywords: Gunpowder, GC/MS, NIRS, Discrimination

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABELAS	9
ÍNDICE DE GRÁFICOS	11
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	13
 1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. Origem e invenção da pólvora	15
1.2. Composição da pólvora.....	18
1.3. Tipos de pólvoras químicas.....	20
1.4. Morfologia da pólvora.....	21
1.5. Decomposição e combustão da pólvora	22
1.6. Fabrico de pólvora.....	23
1.7. Munições	25
1.8. Análise de pólvoras	25
1.9. O disparo	26
1.10. Resíduos de disparo.....	27
1.11. Análise de resíduos de disparo	28
1.12. Técnicas de análise.....	29
1.12.1. <i>Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massa (GC/MS)</i>	29
1.12.2. <i>Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIRS)</i>	32
1.13. Objetivos do Estudo	33
 2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
2.1. Pólvoras para análise	35
2.2. Amostragem	36
2.2.1. <i>Recolha das amostras</i>	36

2.2.2.	<i>Preparação das amostras</i>	37
2.3.	Análise GC/MS	38
2.4.	Análise NIRS.....	38
2.4.1.	<i>Análise dos grãos de pólvora</i>	38
2.4.2.	<i>Análise da pólvora dissolvida</i>	39
2.5.	Análise estatística	39
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.1.	Análise GC/MS	41
3.1.1.	<i>Análise de Componentes Principais</i>	55
3.2.	Análise NIRS.....	57
3.2.1.	<i>Análise dos grãos de pólvora</i>	57
3.2.2.	<i>Análise da pólvora dissolvida</i>	62
4.	CONCLUSÕES	63
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
6.	ANEXOS	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: <i>Heatmap</i> e dendrograma resultantes da análise de componentes principais das 29 pólvoras em estudo, obtidos através do programa <i>ClustVis</i>	55
Figura 2: Esquema do diagrama de fluxo modular (<i>workflow</i>) inserido no programa <i>Knime</i> para criar a <i>decision tree</i> para a discriminação das diferentes pólvoras, através dos dados obtidos dos espectros de NIRS.....	59
Figura 3: Valores apresentados pelo programa <i>Knime</i> , depois de efetuar a análise e de discriminar com sucesso as 29 pólvoras em estudo.	59
Figura 4: <i>Decision tree</i> criada pelo programa <i>Knime</i> . Os valores a negrito correspondem aos pontos de corte utilizados para criar os nós dicotómicos. Os valores adjacentes correspondem aos <i>cut-offs</i> seleccionados pelo modelo para esse ponto de corte.	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Tipos e subtipos de pólvoras da marca <i>Maxam</i>	35
Tabela 2: Tipos e subtipos de pólvoras da marca <i>Nobel Sports</i>	35
Tabela 3: Tipos e subtipos de pólvoras da marca <i>Baschieri & Pellagri</i>	36
Tabela 4: Letras atribuídas a cada marca aquando da identificação das amostras recolhidas.....	37
Tabela 5: Gráficos resultantes da análise GC/MS das pólvoras da marca <i>Maxam</i> , dissolvidas em DCM	42
Tabela 6: Gráficos resultantes da análise GC/MS das pólvoras da marca <i>Nobel Sports</i> , dissolvidas em DCM	43
Tabela 7: Gráficos resultantes da análise GC/MS das pólvoras da marca <i>Baschieri & Pellagri</i> , dissolvidas em DCM	44
Tabela 8: Substâncias presentes em maior percentagem nos cromatogramas das pólvoras, identificadas pelas bases de dados do aparelho de GC/MS	46
Tabela 9: Pólvoras cujos gráficos resultantes da análise GC/MS mostraram a presença de 3-Nitrobenzaldeído (Rt 24,86 min).....	47
Tabela 10: Pólvoras cujos gráficos resultantes da análise GC/MS mostraram a presença de Nitroglicerina (Rt 25,43 min)	48
Tabela 11: Pólvora cujo gráfico resultante da análise GC/MS mostrou a presença de 2,6-Dinitrolueno (Rt 27,46 min) e 2,4-Dinitrolueno (Rt 29,45 min).....	48
Tabela 12: Pólvoras cujos gráficos resultantes da análise GC/MS mostraram a presença de Difenilamina (Rt 31,45 min). Todas as pólvoras analisadas apresentam esta substância na sua composição	49
Tabela 13: Pólvoras cujos gráficos resultantes da análise GC/MS mostraram a presença de Etil-centralite (Rt 37,00 min).....	51

Tabela 14: Pólvoras cujos gráficos resultantes da análise GC/MS mostraram a presença de Dibutil ftalato (Rt 38,35 min)	52
Tabela 15: Pólvoras cujos gráficos resultantes da análise GC/MS mostraram a presença de Tributil aconitato (Rt 42,03 min)	52
Tabela 16: Pólvora cujo gráfico resultante da análise GC/MS mostrou a presença de Tributil acetil citrato (Rt 43,75 min)	53
Tabela 17: Pólvoras cujos gráficos resultantes da análise GC/MS mostraram a presença de Ácido hexanodióico (Rt 45,96 min)	53
Tabela 18: Perfil químico das pólvoras, de acordo com os resultados das análises GC/MS	54
Tabela 19: Discriminação das 29 pólvoras, com base nos resultados obtidos através da análise do perfil químico de GC/MS e da análise PCA do mesmo	57
Tabela 20: Espectros resultantes da análise de NIRS dos grãos da pólvora CSB5, da marca <i>Maxam</i> , dissolvidos em MEK, e de uma amostra branca de MEK. Verifica-se a falta de sensibilidade do aparelho para detetar a pólvora, na presença de MEK	62

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Exemplo de comparação entre os gráficos da pólvora A1 (*Nobel Sports*), com e sem a linha de base, acrescentada com recurso ao programa *Spectrogryph*.....58

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

BP	<i>Baschieri & Pellagri</i>
DCM	Diclorometano
GC/MS	Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massa
M	<i>Maxam</i>
MEK	Metil-etil-cetona
N	<i>Nobel Sports</i>
NIRS	Espectroscopia de Infravermelho Próximo
PCA	Análise de Componentes Principais
RD	Resíduos de Disparo
RDI	Resíduos de Disparo Inorgânicos
RDO	Resíduos de Disparo Orgânicos
Rt	Tempo de Retenção

1. INTRODUÇÃO

1.1. Origem e invenção da pólvora

A pólvora (também conhecida como carga de projeção), segundo Tocchetto, refere-se a um combustível sólido, normalmente em formato de grãos que podem assumir diversas formas, formado por uma mistura de vários compostos, que se inflama muito rapidamente e que atinge temperaturas muito elevadas, a fim de produzir a maior quantidade de gases possível, sem necessitar do oxigénio do meio externo, uma vez que os seus componentes possuem a quantidade necessária desta molécula para garantir deflagração e consequente combustão dos grãos (Tocchetto, 2006).

Não existem registos concretos sobre quando ou quem inventou a primeira fórmula de pólvora, mas sabe-se que esta era composta por nitrato de potássio, carvão e enxofre, cada um dos componentes com concentrações diferentes, e denominava-se pólvora negra (Smyth Wallace, 2008). Desde as suas primeiras misturas até às mais recentes, as concentrações destes três componentes mantiveram-se semelhantes ao longo do tempo, apresentando apenas ligeiras variações nas percentagens do carvão e do enxofre:

- i. Nitrato de Potássio: 75%
- ii. Carvão: 13-15%
- iii. Enxofre: 10-12%

O seu processo de combustão é muito simples. O enxofre atua como catalisador, dando origem à combustão, enquanto o carvão funciona como combustível. O nitrato de potássio trata-se do comburente, ou agente oxidante da mistura, fornecendo o oxigénio para alimentar a combustão (Tocchetto, 2006 e Vermelho, 2012). As percentagens destes componentes não podiam variar muito, pois qualquer variação superior à apresentada em cima comprometia o ritmo de queima da pólvora, tornando-o mais lento e diminuindo a sua vivacidade. Esta pólvora, quando queimada, produz grandes quantidades de fumo e resíduos de disparo (Smyth Wallace, 2008).

Existem inúmeras especulações sobre a origem da pólvora. Vários autores acreditam que a invenção da pólvora aconteceu na China, pelas mãos de alquimistas taoistas. A alquimia taoista tratava-se de um dos muitos ramos da antiga religião e procurava, sobretudo, a purificação do espírito e do corpo, tendo como objetivo

secundário a transformação de todos metais comuns em ouro ou prata, tal como a alquimia ocidental. Estes alquimistas acreditavam que a melhor forma de alcançarem a purificação era criarem uma mistura que funcionasse como um elixir para prolongar a vida do homem, ou seja, um composto que pudesse eventualmente conceder-lhes a imortalidade e era com este objetivo que efetuavam todas as suas experiências e investigações. Pensa-se que tenha sido durante uma dessas experiências que terão descoberto acidentalmente a composição da pólvora, uma vez que há registos de que também foram eles quem descobriu o salitre, ou nitrato de potássio, e todas as suas propriedades explosivas (Winter, Neufeld, & Dougherty, 2012).

Apesar das diferentes opiniões, o registo mais antigo da fórmula da pólvora negra, do qual se tem conhecimento, foi feito pelo monge franciscano Roger Bacon e data de 1249 (Smyth Wallace, 2008). A invenção deste propulsor revolucionou a indústria de guerra pois a sua principal aplicação era a propulsão de projéteis. Não existem registos concretos de quando é que o ser humano começou a usar a pólvora para fins bélicos, mas, durante vários séculos, este foi o único propulsor disponível para a caça e para a guerra (Smyth Wallace, 2008 e Bochyński, Karpiewska, Kulickowski, & Dobosz, 2017).

Inicialmente, os três ingredientes eram simplesmente misturados de forma descuidada e, ao fim de estarem algum tempo armazenados e sem serem usados, começavam a ganhar humidade e os compostos começavam a depositar-se e a separar-se uns dos outros, o que comprometia o funcionamento da munição. Só passado alguns séculos, já no século XX, com a melhoria dos métodos existentes para a mistura de materiais químicos, surgiu um novo formato de pólvora negra denominado “*corned gunpowder*” em que os compostos apareciam como uma mistura única, dividida em pequenos grãos (Smyth Wallace, 2008). Estes avanços das ciências químicas deram início a inúmeras mudanças revolucionárias no fabrico de pólvora e de explosivos num curto período de tempo (Bochyński *et al.*, 2017), sendo a pólvora negra gradualmente substituída pelas pólvoras químicas sem fumo (*smokeless powders*), até ao final do século XIX (Smyth Wallace, 2008 e Heramb & McCord, 2002).

Um dos maiores avanços referidos acima, e que revolucionaram a indústria dos materiais propulsores, foi a descoberta da nitrocelulose. Inicialmente, a nitrocelulose pura não servia como propulsor, sendo apenas usada como explosivo mas, no início de 1870, descobriu-se que ao dissolver a nitrocelulose em determinados solventes orgânicos, após

a evaporação destes, obtém-se um material propulsor muito mais eficaz do que a nitrocelulose sem ser processada (Bochyński *et al.*, 2017). Cinco anos mais tarde, em 1875, Alfred Nobel usou um colódio de nitrocelulose para gelatinizar pela primeira vez nitroglicerina e só bastante mais tarde, em 1887, depois de testar várias proporções dos diferentes compostos, obteve um material com excelentes propriedades propulsivas. Esse material transformou-se, mais tarde, numa família de pólvoras químicas de nitroglicerina (Bochyński *et al.*, 2017).

As pólvoras químicas começaram gradualmente a ser introduzidas no mercado. À medida que a procura aumentava, começou-se a produzir mais quantidade o que gerou a necessidade de armazenamento. Foi aqui que se verificaram alguns problemas funcionais deste tipo de propulsores. A pólvora química depois de muito tempo armazenada começava a perder as suas propriedades o que era um problema pois significava grandes prejuízos. Foi aí que se começaram a adicionar substâncias estabilizadoras à mistura, para impedir a sua degradação. Nobel foi o primeiro a testar estes estabilizadores, adicionando difenilamina às suas pólvoras. Este composto neutralizava as impurezas ácidas e os produtos da degradação da pólvora e provou ser eficaz e permitiu o armazenamento prolongado das pólvoras. Hoje em dia existem muitos compostos estabilizadores das pólvoras químicas, mas a difenilamina e as centralites (derivados da ureia) são os mais utilizados (Bochyński *et al.*, 2017).

Uma das principais vantagens deste novo tipo de pólvoras é o facto de produzirem menos resíduos no momento do disparo. Denominam-se pólvoras sem fumo (*smokeless*) pois a quantidade de resíduos no cano da arma e de fumo produzido é mínima. Atualmente, as análises forenses relativas às pólvoras químicas envolvem a análise dos resíduos orgânicos da pólvora ou da carga explosiva de alguns explosivos improvisados (Heramb & McCord, 2002).

A maioria dos cartuchos de caça mais modernos são carregados com estas pólvoras químicas ou não explosivas. Com as fórmulas melhoradas ao longo dos anos, este tipo de pólvoras envolve muito pouco risco para os seus utilizadores, uma das razões que as faz serem as mais escolhidas pelos fabricantes. Existem diferentes tipos de pólvoras químicas e existem ainda diferenças dentro das várias pólvoras que constituem cada tipo. Cada uma tem especificidades únicas que variam entre si, o que faz com que nem todas sejam adequadas para todas as ocasiões. Existem pólvoras mais ativas e outras

mais lentas, e a sua utilização depende das necessidades e dos benefícios requeridos pelo cartucho específico para cada prática, seja a caça, a defesa pessoal ou o treino desportivo. Limitar o nosso uso a cartuchos com apenas dois ou três tipos de pólvoras significa que os componentes ótimos para cada propósito podem estar a ser desperdiçados, o que faz com que o cartucho, apesar de funcionar, não seja tão eficaz como se pretendia (Escopesa, 2018).

1.2. Composição da pólvora

As fórmulas de composição das pólvoras variam com base naquilo para o qual serão utilizadas. Cada fabricante pode variar a composição das suas pólvoras, o que faz com que cada munição/cartucho possa ter uma pólvora específica de quem o fabrica, funcionando como a “assinatura” de cada marca (Smyth Wallace, 2008 e Burleson, Gonzalez, Simons, & Yu, 2009).

Segundo Wallace (2008), idealmente um propulsor *“deveria ser um composto químico único, sólido, não tóxico, estável, fácil de inflamar e fácil de armazenar. Deve ser barato e fácil de preparar e, durante a combustão, deve ser completamente convertido em gás ou em gases, não deixando praticamente nenhum resíduo sólido. Deve também conter a sua própria fonte de oxigénio, necessária para que a combustão aconteça no espaço confinado que é o interior da munição, e deve queimar rapidamente e apresentar uma boa relação energia/peso”*. Contudo, não existe nenhum composto que tenha todas estas características e, por isso, existem outros compostos que têm de estar sempre presentes na mistura para garantir que a pólvora cumpre todos os requisitos de utilização e armazenamento. Vários autores referenciam quais os componentes essenciais da mistura de pólvora. Heramb *et al.*, Wallace, Burleson *et al.* e Tarifa *et al.* referem os seguintes compostos como os compostos mais importantes da mistura de pólvora (Heramb & McCord, 2002, Wallace, 2008, Burleson, Gonzalez, Simons, & Yu, 2009 e Tarifa & Almirall, 2015):

- i. Propulsores (componentes energéticos ou explosivos): são os compostos que facilitam a explosão. A maioria dos fabricantes utiliza principalmente a nitrocelulose, embora também se possa usar nitroglicerina e nitroguanidina. A nitroglicerina aumenta o conteúdo energético e reduz a higroscopicidade enquanto a nitroguanidina reduz a temperatura de queima e melhora o ritmo de combustão.

- ii. Estabilizadores: compostos que impedem a nitrocelulose e os outros propulsores de se decomporem, neutralizando os ácidos nítrico e nitroso que são produzidos na sua degradação. O estabilizador mais usado é a difenilamina e os seus derivados (maioritariamente utilizado em pólvoras de base simples). Existem outros estabilizadores, sendo os mais comuns a metil-centralite (funciona igualmente como moderador e redutor do ritmo de combustão) e a etil-centralite (mais comum das pólvoras de base dupla) (Smyth Wallace, 2008). No estudo de Taudte *et al.* (2014), das 65 pólvoras químicas analisadas, a difenilamina e alguns dos seus derivados apareceram em quase todas as pólvoras analisadas, enquanto a metil-centralite surgiu em cerca de metade e a etil-centralite em apenas 8% das pólvoras.
- iii. Plastificantes: compostos que conferem força e flexibilidade aos propulsores, ao mesmo tempo que reduzem a higroscopicidade impedindo a mistura de ganhar humidade. Exemplos de plastificantes são os ftalatos, como o dimetil-ftalato, o dietil-ftalato e o dibutil-ftalato, e alguns dinitroluenos, como o 2,4-dinitrolueno e o 2,6-dinitrolueno. A nitroglicerina (propulsor) e a etil-centralite (estabilizador) também apresentam algumas propriedades plastificantes.

Para além dos referidos acima, Heramb *et al.* e Burleson *et al.* referem ainda a existência de (Heramb & McCord, 2002 e Burleson, Gonzalez, Simons, & Yu, 2009):

- i. Supressores de flash: compostos que reduzem o flash produzido pela queima dos gases aquando da sua saída do cano da arma, através da interrupção das reações dos radicais livres presentes nos mesmos. Os sais alcalinos ou alcalinoterrosos são exemplos destes supressores.

Heramb & McCord (2002) apresentam ainda outros componentes que podem ser encontrados na mistura de pólvora, ainda que sejam em muito menor quantidade e nem sempre sejam necessários:

- i. Travões/Entraves: compostos que revestem os grãos de propulsor para reduzir a taxa inicial de queima na superfície do grão e para reduzir a inflamabilidade. Isto ajuda a ampliar o pico em que a maior pressão é atingida e, consequentemente, aumenta a eficiência do disparo.

- ii. Opacificantes: compostos que ajudam a melhorar a reprodutibilidade, especialmente em pólvoras cujos grãos de propulsor sejam maiores, e podem também aumentar a taxa de queima.
- iii. Corantes: compostos que servem apenas para facilitar a identificação de cada pólvora e para prevenir enganos de carregamento por parte dos operacionais que as manuseiam.

Estes compostos são usados em diferentes concentrações durante o fabrico das pólvoras e, se se analisar cada uma de forma quantitativa e se compararmos os resultados da pólvora antes e depois de ser disparada (resíduos de disparo), é possível que se consiga discriminar e diferenciar diferentes tipos de pólvoras e munições, bem como determinar o tempo decorrido desde o momento do disparo (Taudte *et al.*, 2014). Com estas novas informações seria possível elaborar uma base de dados que facilitasse o trabalho de identificação e discriminação de pólvoras em contextos forenses, e foi o que Burleson *et al.* (2009) procuraram criar através da análise de pólvoras através de GC/MS.

1.3. Tipos de pólvoras químicas

Tal como já foi referido anteriormente, por Wallace (2008) e por Burleson, Gonzalez, Simons, & Yu (2009), com o avançar da tecnologia e da investigação, passou a ser possível criar pólvoras de base química ou sem fumo, cujas composições das suas misturas variam conforme o propósito a que as mesmas se destinam. Inúmeros autores, como Heramb *et al.* Tocchetto, Vermelho, Tarifa *et al.* e Chajistamatiou *et al.*, referem a existência de três tipos de pólvoras químicas, sendo que o que varia entre estes diferentes tipos é o ou os componentes energéticos que as constituem (Heramb & McCord, 2002, Tocchetto, 2006), Vermelho, 2012), Tarifa & Almirall, 2015 e Chajistamatiou & Bakeas, 2016). Existem pólvoras de base simples, base dupla e base tripla.

- i. Pólvoras de Base Simples: são pólvoras cujo componente ativo é a nitrocelulose, um polímero que pode ser gelatinizado utilizando como solvente o álcool etílico, e através da combinação de ácido nítrico com fibras de celulose provenientes da madeira ou do algodão. Este composto confere a este tipo de pólvoras uma combustão bastante mais rápida, com maior vivacidade e potência e menor produção de resíduos do disparo.

- ii. Pólvoras de Base Dupla: são pólvoras que possuem nitrocelulose e nitroglicerina como componentes ativos. A nitroglicerina foi adicionada à mistura inicial para minimizar os problemas de estabilidade verificados nas pólvoras de base simples e também para aumentar a potência e a temperatura dos gases ou da explosão. Contudo, estas pólvoras mostraram degradar-se mais rapidamente e a sua deflagração produz clarões mais intensos, o que constitui as principais desvantagens deste propulsor.
- iii. Pólvoras de Base Tripla: nestas pólvoras acrescenta-se nitroguanidina à nitrocelulose e à nitroglicerina previamente presentes na mistura, ficando a pólvora com três componentes energéticos. O principal motivo para a introdução da nitroguanidina é a sua capacidade de diminuir os clarões produzidos aquando do disparo e de reduzir a temperatura de queima, mantendo a vivacidade e a potencia das pólvoras de base dupla. Estas pólvoras são usadas maioritariamente para carregar cartuchos de grande calibre e, devido à nitroguanidina ser uma substância muito tóxica e cancerígena, a sua produção, para além de ser bastante mais dispendiosa, é mais controlada e não é tão acessível através do mercado livre. A nitroguanidina é um composto cristalino e branco, pelo que as pólvoras deste tipo se apresentam sempre com uma cor mais esbranquiçada.

1.4. Morfologia da pólvora

No início da produção das pólvoras químicas, os seus grãos eram muito irregulares, apresentando formas e tamanhos muito diferentes. No entanto, veio-se a descobrir que o tamanho e o formato dos grãos influenciam os parâmetros balísticos da pólvora, (Bochyński *et al.*, 2017), nomeadamente a taxa de queima e a geração de energia (Heramb & McCord, 2002). Isto fez com que se prestasse mais atenção ao fabrico dos grãos de pólvora, recorrendo à adição de sais para modular os grãos para que estes atinjam uma maior ou menor porosidade dependendo da utilização pretendida, uma vez que a porosidade dos grãos determina a sua vivacidade (Escopesa, 2018). A diferenciação das pólvoras através do tamanho, da forma e da cor (como referido acima), dos seus grãos também facilita o carregamento industrial e ajuda a evitar enganos operacionais (Escopesa, 2018).

Para certos fabricantes, a morfologia da pólvora também pode fornecer pistas sobre se as pólvoras são de base simples ou de base dupla, uma vez que as de base simples tendem a ser mais cilíndricas ou em tubo, enquanto as de base dupla apresentam-se, normalmente, em forma de disco ou simplesmente em bolas ou agregados (Heramb & McCord, 2002).

Estes são alguns dos formatos que as pólvoras químicas podem apresentar: cilíndrico monoperfurado ou tubular, cilíndrico multiperfurado, esférico, lamelar, lenticular, prismático perfurando (mono ou multi), prismático não perfurado (cúbico ou em lamina retangulares), discoide ou formatos irregulares (Tocchetto, 2006).

1.5. Decomposição e combustão da pólvora

Para Wallace (2008), umas das características mais importantes a monitorizar nos propulsores é o ritmo de combustão ou ritmo de queima. Quando uma substância se decompõe de forma instantânea ou vivaz, o calor que é gerado durante essa reação é totalmente aproveitando para o aquecimento dos gases que foram produzidos, ao contrário do que se verifica quando a decomposição é lenta, uma vez que existe uma grande perda do calor irradiado (Tocchetto, 2006).

As substâncias explosivas podem-se decompor através de três processos distintos: a combustão, a deflagração e a detonação, sendo que a primeira é a mais vivaz e a última a mais lenta. As pólvoras normalmente usadas para carregar as munições para fins balísticos decompõem-se por deflagração, processo intermédio em termos de vivacidade, em que a combustão é rápida mas progressiva, resultando numa acumulação dos gases resultantes da decomposição da pólvora, que levam a um aumento da sua pressão interna (Tocchetto, 2006).

Em suma, Tocchetto (2006) afirma que as pólvoras químicas ou sem fumo podem apresentar três velocidades diferentes de combustão:

- i. Vivazes: pólvoras que se decompõem totalmente antes do projétil abandonar o cano da arma. A pressão atinge o valor máximo de forma quase instantânea e também volta ao zero muito rapidamente.

- ii. Lentas: pólvoras que se comportam de forma oposta às primeiras. A combustão acontece muito mais devagar e a acumulação de gases pode nem atingir o seu valor máximo
- iii. Progressivas: pólvoras cuja combustão vai acontecendo à medida que a superfície de queima vai aumentando, obrigando a pressão dos gases a aumentar de forma progressiva até atingir o seu valor máximo, uma vez atingido, permanece alto durante mais tempo do que as pólvoras vivazes. Este tipo de pólvora não depende de um formato específico dos seus grãos para conservar as suas propriedades. Mesmo que os grãos sejam mais pequenos, o facto da intensidade de queima das camadas de pólvora ir aumentando conforme as chamas se aproximam do centro faz com o a quantidade de gases produzida seja constante e que a pressão gerada seja suficiente para iniciar o disparo (Bochyński *et al.*, 2017).

O tipo de pólvora também depende da munição em questão. Por exemplo, se a munição tiver uma carga mais alta, a pólvora tem de arder mais lentamente e de ser mais progressiva, visto não ser possível mover a grande massa de chumbo pelo cano da arma até ao exterior de forma eficaz se a pólvora arder muito rapidamente e a pressão dos gases gerados não se mantiver alta durante tempo suficiente (Escopesa, 2018).

A pressão interna dos gases é um dos parâmetros que melhor deve ser controlado durante a produção de cartuchos ou munições. Uma pólvora que seja demasiado vivaz pode provocar danos na arma e lesões graves no atirador enquanto uma pólvora que inflame demasiado lentamente pode causar a perda de potência no disparo e tornar-se ineficaz, visto que a munição pode não conseguir atingir o alvo devido à falta de velocidade (Tocchetto, 2006 e Smyth Wallace, 2008).

1.6. Fabrico de pólvora

As pólvoras químicas ou sem fumo, apesar de serem diferentes entre si, podem todas ser fabricadas recorrendo apenas a dois métodos diferentes, dependendo se são ou não usados solventes orgânicos no processo (Heramb & McCord, 2002). Apesar disso, existem preferências nos métodos de fabrico para cada uma das diferentes pólvoras.

As pólvoras de base simples, por norma, são fabricadas recorrendo a solventes orgânicos voláteis, que são combinados com a nitrocelulose de alto ou baixo teor de azoto.

São também adicionados todos os outros aditivos necessários à mistura e a mesma é depois moldada através de um processo de extrusão e cortada para ficar com os comprimentos específicos dos grãos de cada pólvora (Heramb & McCord, 2002).

Para as pólvoras de base dupla existem dois métodos, um que envolve igualmente solventes orgânicos, e outro que envolve apenas água, sendo que ambos requerem a adição de nitrocelulose e de nitroglicerina à mistura. O método que envolve os solventes orgânicos consiste em misturar a nitrocelulose, a nitroglicerina e os restantes aditivos com esses solventes, a fim de formar uma mistura pastosa. Essa mistura pode ser então compactada em blocos que são depois moldados na prensa de extrusão e na máquina de corte. O método que utiliza água adiciona a nitroglicerina a uma solução aquosa de nitrocelulose formando uma pasta. A água é depois removida através de rolos quentes que provocam a sua evaporação. Depois de seca é moldada da mesma forma, extrusão ou corte (Heramb & McCord, 2002).

As pólvoras de base tripla utilizam apenas o processo que envolve solventes, bastante semelhante com o processo das pólvoras de base dupla. O processo de mistura da nitrocelulose, da nitroglicerina e dos aditivos necessários é feita previamente e só depois é que é adicionada uma mistura solvente de nitroguanidina. Esta última, apesar de se misturar totalmente com o resto da massa, nunca chega a dissolver-se nos outros materiais. No final, a mistura é também extrudida, cortada e seca da mesma forma que as outras duas (Heramb & McCord, 2002).

É importante referir que nem todos os fabricantes seguem os mesmo processos de fabrico. Apesar da base do método não variar muito, muitas vezes varia o tipo de pólvora que é produzida por cada marca. Na Europa e nos Estados Unidos, os costumes culturais entre atiradores, caçadores e, conseqüentemente, fabricantes de munições são bastante distintos, o que obriga quem produz a adaptar a produção das suas pólvoras aos gostos do seu público alvo (Escopesa, 2018).

As pólvoras usadas para carregar cartuchos europeus são geralmente pólvoras de base simples enquanto, na América do Norte, são utilizadas maioritariamente pólvoras de base dupla. Os europeus não gostam de ver resíduos de disparo nas suas espingardas, daí preferirem pólvoras de base simples que são as que deixam menos resíduos. Já os norte americanos, que estão habituados a limpar as suas armas sempre que as utilizam, não dão relevância aos resíduos produzidos e focam-se mais no objetivo que pretendem alcançar

e qual a pólvora/cartucho que necessitam de utilizar para atingir esse fim (Escopesa, 2018).

1.7. Munições

Bochyński *et al.* (2017) definiram uma munição de caça como uma munição ou cartucho cujo involucro pode ser de papel, plástico ou metal, e que pode ser carregado e/ou recarregado em casa pelo próprio utilizador.

Existem várias formas de identificar o calibre, ou o GAUGE, das diferentes munições. Entende-se por GAUGE, o número de esferas que se conseguem produzir a partir de 450g de chumbo puro, dependendo da munição em questão (Bochyński *et al.*, 2017). Quanto maior for o calibre, menor é o tamanho das esferas que o constituem e, consequentemente, maior é o número de esferas existentes.

Uma das primeiras nomenclaturas a ser criada, e que ainda hoje é a mais utilizada, data de 1832 e foi elaborada pelo armeiro e inventor francês Casimir Lefauchaux. Inicialmente a sua escala incluía os calibres 4,8,10,12,14,16,18,20,24,28,32 e 36 mas, hoje em dia, os mais utilizados são o calibre 12, para a caça e para o tiro desportivo, e o 4, apenas para pistolas de fumo ou sinalização (Bochyński *et al.*, 2017).

Hoje em dia, existe uma permanente procura por parte dos fabricantes de cartuchos de materiais que garantam a ignição da sua pólvora, independentemente da força exercida pelo percutor, e também das condições exteriores, como a temperatura ambiente. Para isto ser possível, os materiais de ignição devem ter uma longa duração, ou seja, devem ser compostos estáveis e não-corrosivos. Os projeteis, ou projétil, são mantidos dentro do cartucho por uma bucha de plástico, enquanto a parte superior do involucro é comprimida a altas temperatura e normalmente adota a forma de uma estrela (Bochyński *et al.*, 2017).

1.8. Análise de pólvoras

A análise de pólvoras com o intuito de determinar as substâncias que as constituem, e o seu volume, é algo que deve ser visto como sendo tão importante como controlar a sua estabilidade química e as suas propriedades balísticas. No início eram

utilizados métodos como a titulação e a gravimetria para detetar e quantificar os compostos principais das pólvoras, mas, atualmente, os métodos acima referidos foram substituídos por métodos cromatográficos, por estes serem mais rápidos e menos dispendiosos. O método mais comum é a cromatografia gasosa acoplada com a espectrometria de massa (Heramb & McCord, 2002 e Fryš, Bajerová, Eisner, Mudruňková, & Ventura, 2011).

Numa perspetiva forense, é importante a análise de pólvoras pois, para além de permitir identificar os componentes presentes em cada amostra analisada, permite também rastrear o seu processo de armazenamento e de fabrico, o que possibilita a identificação do seu fabricante, o local onde foram armazenadas até ao momento em que se adquiriu a amostra e, também, obter informações sobre a munição ou o dispositivo explosivo no qual ia ser utilizada (Stefanuto, Perrault, Focant, & Forbes, 2015). Até à data, os estudos existentes focam-se meramente na análise de resíduos de disparo em contextos forenses e, de facto, não foram encontrados estudos que relacionem diretamente a análise de pólvoras com um objetivo forense sendo, por isso, uma área de investigação que deve ser explorada.

1.9. O disparo

Os fenómenos que acontecem aquando do disparo de uma arma são de extrema importância para o estudo da balística em contextos forenses, explica Tocchetto (2006).

O mecanismo de disparo inicia-se quando a ponta do percutor da arma deforma a espoleta, que comprime a bigorna esmagando, assim, a mistura iniciadora que, ao ser deflagrada, produz chamas que vão passar por pequenos orifícios existentes no fundo do alojamento da espoleta e dar início à combustão da pólvora. A pólvora, depois de entrar em combustão, começa a produzir uma grande quantidade de gases, que vai aumentando em pequenas frações de segundo. A pressão gerada pela acumulação desses gases impele o projétil desde a câmara onde está alojado o cartucho, ao longo do cano da arma, uma vez que esta é a única saída possível. Para além de expelir o projétil, a pressão dos gases também vai projetar a parte interna da base do estojo contra a culatra (Tocchetto, 2006).

A mistura iniciadora também deixa resíduos depois de inflamada, que são constituídos maioritariamente por óxidos de carbono, água e óxidos metálicos. Contudo,

estes resíduos podem variar dependendo da composição da mistura, que varia conforme cada fabricante de pólvora e com base nos materiais que pretendem que constituam as suas pólvoras (existem fabricantes que preferem que as suas pólvoras sejam isentas de chumbo o que, naturalmente, irá originar resíduos diferentes dos das pólvoras que são à base de chumbo) (Tocchetto, 2006).

1.10. Resíduos de disparo

Quando acontece o disparo, é produzida uma grande quantidade de material gasoso e incandescente, maioritariamente oriundo da deflagração da pólvora, que é expelido juntamente com o projétil e que é constituído por dióxido e monóxido de carbono, vapor de água, nitratos e nitritos. Juntamente com os gases, também são expelidos resíduos sólidos, que contêm partículas de carbono pulverizado, grãos de pólvora não queimados ou parcialmente queimados, sulfatos e outros sais. Nesta nuvem gasosa estão igualmente presentes alguns produtos da deflagração da mistura iniciadora (referida acima) da espoleta (Tocchetto, 2006).

No momento da deflagração, a temperatura dentro da arma pode atingir os 2500°C, o que leva os componentes metálicos a volatilizarem, motivo pelo qual saem da arma em forma de vapor, juntamente com o projétil. Quando entram em contacto com o exterior, sendo a temperatura ambiente substancialmente mais baixa do que a atingida dentro da arma, esses compostos que fazem parte dos gases libertados vão condensar e originar pequenas partículas esféricas e esferoides, que podem conter os vários elementos metálicos presentes na mistura iniciadora. Podem também aparecer pequenas partículas de chumbo que vêm da volatilização da base do projétil, e partículas de cobre e zinco que normalmente provêm da superfície interna do estojo da arma ou involucro metálico que envolve o projétil (Tocchetto, 2006).

Todos os gases, vapores ou partículas sólidas referidas acima, e que são formadas aquando do momento do disparo de uma munição por uma arma de fogo são denominados de resíduos de disparo (RD) e são divididos entre resíduos orgânicos e resíduos inorgânicos (Smyth Wallace, 2008).

Os resíduos de disparo inorgânicos (RDI) provêm maioritariamente da munição e do fulminante (*primer*), contudo, também podem ser originados a partir do cartucho, do

involucro da munição, dos aditivos inorgânicos do propulsor e dos pigmentos metálicos dos selantes. A sua presença pode ser confirmada pela análise das partículas esféricas microscópicas referidas acima, que contenham chumbo (Pb), bário (Ba) e antimónio (Sb) (Smyth Wallace, 2008 e Tarifa & Almirall, 2015).

Os resíduos de disparo orgânicos (RDO) podem ser criados a partir da mistura iniciadora, do propulsor e do selante da munição, mas o principal é o propulsor, que pode ter diferentes composições, dependendo do fabricante da pólvora, do tipo de munição e do ramo comercial a que se destinam. Os componentes orgânicos voláteis mais comuns são os estabilizadores como a difenilamina e a etil-centralite, e alguns supressores de flash como o 2,4 dinitrotolueno e os seus isómeros relacionados (Smyth Wallace, 2008 e Tarifa & Almirall, 2015).

Em ambos os casos, é possível que existam algumas impurezas que já estivessem no cano da arma, derivadas de utilizações prévias da mesma e que apareçam também nos resíduos do disparo mais recente (Smyth Wallace, 2008 e Tarifa & Almirall, 2015).

1.11. Análise de resíduos de disparo

Para Wallace, na maioria dos casos, a sequência de eventos associados ao processo de análise de resíduos de disparo deve ser a seguinte: i) Incidente inicial; ii) Apreensão do, ou dos, suspeitos; iii) Transporte dos suspeitos para a esquadra; iv) Amostragem dos suspeitos e dos seus pertences (raspados das mãos e do rosto, recolha de cabelos e apreensão de roupas); v) Submissão dos itens ao laboratório; vi) Amostragem das roupas no laboratório; vii) Preparação das amostras, análise das mesmas; viii) Interpretação dos resultados; ix) Elaboração do relatório de declaração da testemunha; x) Apresentação das provas forenses em tribunal (Smyth Wallace, 2008).

A análise deste tipo de resíduos constitui uma prova importante no ramo das ciências forenses e, à medida que as tecnologias e a investigação científica vão evoluindo, existe uma necessidade real de desenvolver e aprimorar técnicas que sejam mais precisas e seletivas para a realização deste tipo de análises, a fim de providenciar resultados mais robustos e mais conclusivos para a maioria dos casos de investigação (Tarifa & Almirall, 2015). A análise de RD pode ajudar a identificar suspeitos, estimar a que distância a arma foi disparada, identificar orifícios de balas na cena de crime, confirmar ou desmentir alibis

ou até distinguir entre um caso de homicídio e um de suicídio (Albino de Carvalho *et al.*, 2018).

Ao longo dos anos as técnicas de análise de RD foram evoluindo e passaram de simples testes colorimétricos para técnicas instrumentais mais robustas e mais precisas, passando pelas NAA (*Neutron Activation Analysis*), AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*), DPASV (*Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry*), até às técnicas que envolvem microfluorescência de Raio-X, como a SEM-EDX (*Scanning Electron Microscope with Energy-Dispersive X-ray analysis*) ou a espectroscopia Raman (Romolo & Margot, 2001 e Albino de Carvalho *et al.*, 2018).

As diferentes técnicas variam conforme o tipo de resíduos que pretendemos analisar. Hoje em dia, vários estudos de autores como Reis *et al.*, Bueno *et al.*, López-López *et al.*, Benito *et al.*, Taudte *et al.*, Gassner *et al.* e Gassner *et al.* mostraram que, desde a metade da década de 70 que o método que utiliza o SEM/EDX é o mais adequado para a caracterização e consequente identificação de RDI. Este método possui a capacidade de realizar análises morfológicas e elementares utilizando as mesmas partículas de RD (Reis *et al.*, 2003, Bueno, Sikirzhyski, & Lednev, 2012 e 2013, López-López, Delgado, & García-Ruiz, 2012, Benito *et al.*, 2015, Taudte *et al.*, 2016, Gassner & Weyermann, 2016 e Gassner, Ribeiro, Kobylinska, Zeichner, & Weyermann, 2016). A identificação de RDI é feita através da deteção da presença de chumbo (Pb), bário (Ba) e antimónio (Sb), embora também possam aparecer metais como cálcio (Ca), alumínio (Al), cobre (Cu), ferro (Fe), enxofre (S), fósforo (P) (raro), zinco (Zn), níquel (Ni), potássio (K) e estanho (Sn) (Taudte *et al.*, 2014 e Tarifa & Almirall, 2015).

Para a identificação de RDO, as técnicas mais adequadas são SPME (Solid Phase Microextraction), que pode ser acoplado com GC/MS (Gas Chromatography with Mass Spectrometry) e IMS (Ion Mobility Spectrometry), para dar robustez ao método escolhido (Tarifa & Almirall, 2015).

1.12. Técnicas de análise

1.12.1. Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massa (GC/MS)

A cromatografia é uma técnica que é utilizada para separar uma amostra complexa em vários compostos e, em seguida, quando acoplada a um detetor, identificar esses

compostos (Yinon, 1977). A cromatografia pode ser líquida ou gasosa. A cromatografia gasosa (GC) consiste num aparelho composto por uma porta de injeção, ligada a uma coluna que possui um detetor acoplado na sua extremidade de saída. No GC, as amostras são separadas pela temperatura de vaporização numa rampa de temperatura, pelo que esta análise se pode aplicar a qualquer composto que possa ser volatilizado. Depois de injetada os compostos individuais da amostra vão ser vaporizados e vão avançar pela coluna a um ritmo que depende da sua temperatura de ebulição e da interação de cada composto com o material presente na fase estacionária da coluna. O detetor que está na extremidade da coluna deteta quando cada composto sai da mesma e regista o tempo decorrido. À saída dos compostos da coluna chamamos eluição. (Yinon, 1977 e Smyth Wallace, 2008).

Diversos estudos defendem que o GC, acoplado a um detetor apropriado, é o método mais eficiente para a separação, análise e identificação de explosivos, sendo a análise e a identificação efetuadas pelo detetor utilizado. Para as pólvoras químicas ou sem fumo, a análise mostrou ser capaz de identificar tanto os componentes ativos da pólvora, como a nitroglicerina, como os seus estabilizadores e plastificantes (Yinon, 1977). O detetor que se encontra na extremidade da coluna de GC pode variar conforme o tipo de análise que se pretende efetuar, porém, um dos mais utilizados para a análise de pólvoras e explosivos é o espectrómetro de massa (MS) (Yinon, 1977 e Smyth Wallace, 2008). Os espectrómetros de massa são instrumentos que ionizam, separam e detetam os fragmentos moleculares em fase gasosa, de acordo com os seus iões positivos e massas moleculares (Yinon, 1977 e Smyth Wallace, 2008).

Como no MS as amostras são analisadas apenas na forma gasosa, estas podem ser introduzidas no aparelho através de mecanismos como o GC, que transformam a amostra previamente em gás. Esta última opção resolve o problema da complexidade de amostras retiradas de superfícies como a roupa ou a pele. Estas apresentam imensas impurezas, de caris ocupacional ou ambiental, que fazem da amostra uma mistura demasiado complexa para que se consigam obter bons resultados. No entanto, quando acoplado a um GC ou LC (cromatografia Líquida), estes separam previamente todos os componentes da mistura, tornando-os possíveis de analisar através de MS. O GC apresenta-se como a melhor alternativa devido à maioria dos compostos serem voláteis (Yinon, 1977 e Smyth Wallace, 2008).

Inúmeros estudos indicam a cromatografia gasosa com espectrometria de massa como um método eficiente para a análise de explosivos, particularmente resíduos de disparo. Este método é, por isso, uma importante ferramenta para as ciências forenses modernas quando aplicadas em casos reais, por ser uma técnica exata, precisa e sensível no que diz respeito à identificação dos componentes orgânicos das misturas de pólvoras e explosivos, queimados e sem ser queimados, sendo que é considerado o mais adequado para resíduos de disparo (Yinon, 1977, Tamiri & Zitrin, 1986, Sharma & Lahiri, 2005, Taudte *et al.*, 2014, Chajistamatiou & Bakeas, 2016 e Laboratory Services, 2018).

Todavia, existem algumas desvantagens associadas a esta técnica. Yinon (1977), aponta que o GC/MS, apesar de tornar simples a análise dos diferentes compostos das misturas explosivas, nem sempre consegue detetar todos os que se encontram nela presentes, dependendo da complexidade da mistura em causa. Já Chajistamatiou & Bakeas (2016) acrescentam o ponto negativo de que apenas compostos que possam ser volatilizados e que sejam termicamente estáveis são possíveis de analisar através desta técnica, o que vai de encontro às afirmações de Tamiri & Zitrin (1986) e Taudte *et al.* (2014), que salientam o facto de alguns compostos explosivos termicamente mais instáveis se degradarem na presença das condições de funcionamento do GC, o que compromete os resultados, uma vez que podem nem aparecer os picos cromatográficos correspondentes a esses componentes explosivos. Apesar destas desvantagens, se se tomar as devidas precauções aquando da programação dos parâmetros da corrida de GC, o método continua a ser o mais adequado para a análise de explosivos após explosão (Tamiri & Zitrin, 1986).

Existem diversas formas de preparar as amostras para a análise GC/MS, envolvendo diferentes processos e diferentes solventes orgânicos. Para a análise específica de explosivos, Sharma *et al.* e Chajistamatiou *et al.* usaram, como solvente, a acetona, afirmando que esta dissolve na totalidade os compostos orgânicos explosivos presentes na mistura de pólvora, enquanto Fryš *et al.* recorreram a uma extração *Soxhlet* com diclorometano, a fim de preparar as amostras (Sharma & Lahiri, 2005, Chajistamatiou & Bakeas, 2016 e Fryš *et al.*, 2011).

1.12.2. Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIRS)

A técnica NIRS (*Near-Infrared Spectroscopy*) foi pela primeira vez descrito em 1977 por Jobsis e era vista como uma técnica utilizada para monitorizar os níveis de oxigénio em situações clínicas e hospitalares. Mais recentemente, e depois de serem feitas algumas melhorias no método, começou-se a estender a sua aplicabilidade para outras áreas, uma delas sendo a investigação forense, graças ao seu fácil modo de utilização, portabilidade, rapidez, e ao facto de ser um método não-evasivo e não-destrutivo, que não exige praticamente nenhuma preparação da amostra antes da análise, sem ser uma amostragem adequada durante o processamento da cena de crime (Pellicer & Bravo, 2011 e Albino de Carvalho *et al.*, 2018).

NIRS é uma metodologia que funciona à base de feixes de luz e utiliza a região de infravermelhos do espectro eletromagnético compreendido aproximadamente entre os 800 e os 2500 nm, e é apresentado como uma boa alternativa para a análise de estruturas orgânicas metálicas baseando-se na sua seleção orgânica. A sua principal desvantagem é a dispersão, ou desvio de trajetória, que o feixe de luz pode sofrer se a amostra em análise apresentar partículas demasiado grandes. Dependendo do tamanho das partículas, dos seus índices refratários e também do comprimento de onda da luz, a direção dos fotões pode variar, o que aumenta o trajeto percorrido pelo feixe e, conseqüentemente, provoca uma maior absorção da mesma. Este facto causa problemas na recolha de dados quantitativos através das análises de NIRS (Pellicer & Bravo, 2011, Albino de Carvalho *et al.*, 2018 e Zapata, Ferreiro-González, & García-Ruiz, 2018).

Por norma, sempre que a técnica NIRS surge associada à análise de explosivos ou RD, é comum envolver também a Imagem Hiper-espectral (HSI) que foca a sua análise numa região mais pequena do NIR, procurando identificar vestígios de RD em matrizes mais heterogêneas, como o tecido de roupas dos suspeitos ou as suas impressões digitais (Zapata *et al.*, 2018).

Os vários estudos que procuram discriminar os diferentes tipos de pólvoras e explosivos através de NIRS mostraram resultados que comprovam a utilidade e a eficácia deste método (Fernández de la Ossa, Amigo, & García-Ruiz, 2014, Albino de Carvalho *et al.*, 2018 e Zapata *et al.*, 2018). Contudo, os estudos de Fernández de la Ossa *et al.* e Zapata *et al.* concluem que, apesar da discriminação entre os diferentes componentes explosivos ser bem sucedida e não deixar dúvidas, duas misturas que partilhem o mesmo

composto principal e o possuam em quantidades elevadas (superior a 70%), o NIRS apenas deteta esse composto, o que origina espectros NIRS praticamente idênticos para essas duas misturas, como é o caso das pólvoras químicas de base simples e de base dupla, em que o composto energético principal de ambas é a nitrocelulose (Fernández de la Ossa, Amigo, & García-Ruiz, 2014 e Zapata *et al.*, 2018). Ainda assim, existem regiões de bandas com um perfil bastante seletivo, como as correspondentes ao segundo e primeiro overtones de C-H (1230-1250nm e 1600-1750nm, respetivamente), ao primeiro overtone de O-H, que se encontra aproximadamente nos 1500nm, e à região combinada de C-H/N-H situada entre os 1900nm e os 2500 (Fernández de la Ossa *et al.*, 2014 e Zapata *et al.*, 2018).

Com base na literatura, percebe-se que, na maioria dos casos, o NIRS mostra não ser totalmente capaz de discriminar pólvoras que sejam maioritariamente constituídas pelo mesmo componente ativo e, além disso, que, caso existam elementos cujas suas quantidades nas misturas sejam inferiores a 30% e o elemento principal esteja presente em mais do que 70%, o NIRS não consegue detetar as substâncias presentes em menores quantidades, sendo esta uma das maiores limitações desta técnica de análise (Zapata *et al.*, 2018).

1.13. Objetivos do Estudo

O presente trabalho consiste na análise de diferentes tipos de pólvoras, provenientes das três marcas de fabricantes de pólvoras e munições mais comercializadas, e visa desenvolver metodologias de identificação e discriminação que permitam distinguir as diferentes pólvoras através da sua análise cromatográfica e espectroscópica.

Hoje em dia, cada pólvora tem um propósito específico, seja ele a caça, o desporto ou a proteção pessoal, e cada fabricante produz diversos tipos de pólvoras, para garantir que todos os cartuchos comercializados possuem as características mais indicadas para o fim a que se destinam. Isto significa que cada fabricante utiliza uma mistura de materiais que nem sempre é idêntica, fazendo com as suas pólvoras apresentem composições químicas únicas e características da marca que a produziu. Isto leva à necessidade de desenvolver metodologias que possibilitem a diferenciação das pólvoras pois, se for possível distingui-las entre si, torna-se igualmente possível identificar o seu fabricante e, consequentemente, o seu vendedor e também o tipo de munição.

Espera-se que este estudo possa vir a contribuir para o trabalho das forças policiais em investigações que envolvam crimes com armas de fogo e que ajude o processo de identificação e associação da pólvora com quem a comercializa e, posteriormente, com o suspeito que a adquiriu.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Pólvoras para análise

As pólvoras utilizadas durante esta investigação foram providenciadas pelo Centro Nacional de Peritagens, sediado no Departamento de Armas e Explosivos da Polícia de Segurança Pública de Lisboa. Tratam-se de 29 pólvoras diferentes, correspondentes a 3 marcas distintas, enumeradas nas tabelas 1, 2 e 3. A cada diferente tipo de pólvora corresponde um tipo de cartucho carregado com essa pólvora específica.

Tabela 1: Tipos e subtipos de pólvoras da marca *Maxam*

PÓLVORAS MAXAM			
Tipo de Pólvora	Subtipo	Cartucho	Calibre
CSB	CSB 1	<i>Redstar 32</i>	Calibre 12
	CSB 2	<i>Game Load C. 20-70 28 grs</i>	Calibre 20
	CSB 3	<i>Game Load 30</i>	Calibre 12
	CSB 5	<i>Redstar Trap 28</i>	Calibre 12
	CSB 6	<i>Start Team 24</i>	Calibre 12
	CSB 8	<i>Winner 24</i>	Calibre 12
PSB+	PSB+ 2SP	<i>Royal Pichon CD</i>	Calibre 12

Tabela 2: Tipos e subtipos de pólvoras da marca *Nobel Sports*

PÓLVORAS NOBEL SPORTS			
Tipo de Pólvora	Subtipo	Cartucho	Calibre
A	A0	<i>T5 Pichón 36</i>	Calibre 12
	A1	<i>Super 32</i>	Calibre 12
	A1SP	<i>Especial Caza 34</i>	Calibre 12
	AS 28 grs.	<i>Caza 30</i>	Calibre 12
C7	C7SV	<i>Trainning 24</i>	Calibre 12
	C7V	<i>Trainning 28</i>	Calibre 12
206 / D20	206S	<i>Calibre 16, 29</i>	Calibre 16
	206SV	<i>Alta Competición 24</i>	Calibre 12

	206V	<i>Alta Competición V-max 24</i>	Calibre 12
	D20	<i>Caza 32, 7 1/2</i>	Calibre 12
TECNA	TECNA	<i>Dispersante 34</i>	Calibre 12
PRIMA	PRIMA	<i>Caza 32</i>	Calibre 12

Tabela 3: Tipos e subtipos de pólvoras da marca *Baschieri & Pellagri*.

PÓLVORAS BASCHIERI & PELLAGRI			
Tipo de Pólvora	Subtipo	Cartucho	Calibre
F2	F2x24	<i>F2 Legend 24</i>	Calibre 12
	F2x28	<i>F2 Legend 28</i>	Calibre 12
	F2x32	<i>F2 Classic</i>	Calibre 12
G2000	G2000x24	<i>Competition One 24 T1</i>	Calibre 12
	G2000x28	<i>Competition One 28 T1</i>	Calibre 12
M410	M410	<i>Extra Rossa 410</i>	Calibre 36
	M410/2	<i>Extra Rossa 28 HV</i>	Calibre 28
	MBx32	<i>MB Classic</i>	Calibre 12
	MBx36	<i>MB Long Range</i>	Calibre 12
NIKE	Nike	<i>NIKE</i>	Calibre 12

2.2. Amostragem

2.2.1. Recolha das amostras

Todas os cartuchos foram abertos de forma segura e controlada. Recorreu-se a um x-ato para cortar o invólucro de plástico e descartou-se a bucha de plástico e todos os projéteis de chumbo que nela estavam contidos. Apenas a pólvora foi retirada e armazenada em envelopes de papel, para prevenir o aparecimento de humidade e a consequente degradação da mesma. Procedeu-se à pesagem de aproximadamente 1,5g de cada tipo e foram feitos três replicados de todas as pólvoras, ou seja, utilizaram-se 3 cartuchos da mesma pólvora, retirados da mesma embalagem, a fim de minimizar as eventuais variações na composição da pólvora, resultantes dos seus processos de fabrico. Somando todos os replicados, dos 29 subtipos de pólvoras referidos acima obtiveram-se 87 amostras para análise.

Tabela 4: Letras atribuídas a cada marca aquando da identificação das amostras recolhidas.

Marca	Identificação
<i>Maxam</i>	M
<i>Nobel Sports</i>	N
<i>Baschieri & Pellagri</i>	BP

Todas as amostras foram identificadas e armazenadas de forma apropriada em viais de vidro. A identificação de cada amostra foi efetuada da seguinte forma: letra correspondente à marca_ subtipo de pólvora_ A(amostra) e número do replicado (exemplo: M_CSB1_A1, em que o “M” corresponde à marca *Maxam*, CSB1 ao subtipo de pólvora, e A1 à amostra/replicado nº1).

2.2.2. Preparação das amostras

Prepararam-se todas as amostras seguindo dois procedimentos distintos, dependendo do aparelho no qual seriam analisadas.

Para a análise de GC/MS, foram pesados, para um vial de vidro, 10mg de cada amostra de pólvora, numa balança *M-Power da Sartorius* e, de seguida, adicionaram-se 500µL de diclorometano (DCM) com uma seringa de vidro. Submeteram-se as amostras a um banho de ultrassons da *Branson 2200 da Sotel*, durante 10 minutos, seguidos de 1 minuto de banho de gelo e 1 minuto no vórtex, repetindo-se este ciclo 3 vezes. As amostras foram então centrifugadas, numa centrífuga *5810R da Eppendorf*, a 3219g, com uma temperatura de 10°C, durante 10 minutos. Para finalizar, retirou-se o sobrenadante com uma seringa de vidro e filtrou-se o mesmo com filtros de seringa 0,2µL *Whatman Puradisc 13mm*, da *GE Healthcare Life Sciences*. A filtração foi feita diretamente da seringa utilizada para retirar o sobrenadante, transferindo-o depois para um novo vial.

Para a análise de NIRS da pólvora dissolvida, foram pesados, para um frasco de vidro, 100mg de cada amostra de pólvora, numa balança *M-Power da Sartorius* e, de seguida, adicionaram-se 5mL de metil-etil-cetona (MEK) com uma pipeta volumétrica. Submeteram-se as amostras a um banho de ultrassons da *Branson 2200 da Sotel*, durante 10 minutos, seguidos de 1 minuto de banho de gelo e 1 minuto no vórtex. Repetiu-se este ciclo entre 3 a 5 vezes, para garantir que todos os grãos de pólvora ficavam

completamente dissolvidos. As amostras foram então centrifugadas, numa centrífuga *5810R da Eppendorf*, a 3219g, a uma temperatura de 10°C, durante 10 minutos. Para finalizar, retirou-se o sobrenadante com uma seringa de vidro e filtrou-se o mesmo com filtros de seringa 0,2µL *Whatman Puradisc 13mm*, da *GE Healthcare Life Sciences*. A filtração foi feita diretamente da seringa utilizada para retirar o sobrenadante, transferindo-o depois para um novo frasco.

2.3. Análise GC/MS

A análise cromatográfica foi efetuada através de um cromatógrafo *6890 Network GC System da Agilent Technologies*, acoplado a um detetor de massa *5973 Network da Agilent Technologies* e um injetor série *7683 da Agilent*. Foi usada uma coluna capilar *mega 14970 5MS* (30m x 0,25mm, 0,25µm) em todas as análises. O gás de arraste utilizado foi o hélio e foram injetados 4µL de cada amostra, em modo split (razão 1:2), com a temperatura do injetor a 140°C. A rampa de temperaturas do forno começou nos 40°C, mantendo-se igual durante 5 minutos, e foi aumentando a um ritmo de 5°C/min até aos 280°C, onde se manteve também durante 5 minutos. As temperaturas da interface, da fonte e do quadrupólo foram 200°C, 230°C e 150°C, respetivamente. A energia de ionização foi 70eV e a análise MS foi realizada em modo scan com um intervalo m/z entre os 10 e os 450. O tempo total da análise foram 58 minutos e os espectros de massa dos compostos foram identificados através da base de dados *National Institute Standard and Technology (NIST)* 2011.

2.4. Análise NIRS

2.4.1. Análise dos grãos de pólvora

Para a análise dos grãos de pólvora, foi utilizado um espectrómetro *NIRS XDS RapidContent Analyzer da Metrohm AG*, com um alcance entre os 400nm e os 2500nm. A obtenção e o processamento dos dados espectrais foram controlados pelo *Vision Spectral Analysis Software* desenvolvido pela *Foss NIRSystems Inc*. Cobriu-se toda a superfície da célula de amostragem com grãos de pólvora, antes desta ser colocada no aparelho para análise. Os espectros foram recolhidos no modo de refletância, a um ritmo

de 2 scans/segundo e com um intervalo espectral de 0,5nm, obtendo-se 4200 pontos de dados por espectro.

2.4.2. *Análise da pólvora dissolvida*

Para a análise da pólvora dissolvida em MEK, foi utilizado um espectrómetro *NIRS XDS RapidLiquid Analyzer da Metrohm AG*, com um alcance entre os 400nm e os 2500nm. A obtenção e o processamento dos dados espectrais foram controlados pelo *Vision Spectral Analysis Software* desenvolvido pela *Foss NIRSystems Inc.* Introduziu-se a mistura na célula de amostragem até atingir a quantidade recomendada, antes desta ser colocada no aparelho para análise. Os espectros foram recolhidos no modo de refletância, a um ritmo de 2 scans/segundo e com um intervalo espectral de 0,5nm, obtendo-se 4200 pontos de dados por espectro.

2.5. **Análise estatística**

Ambos os métodos de análise exigiram um tratamento estatístico dos dados obtidos, envolvendo diversas ferramentas e programas estatísticos distintos.

Para a análise estatística dos resultados de GC/MS, utilizou-se o programa *ClustVis: a web tool for visualizing clustering of multivariate data (v. BETA)* de modo a efetuar a análise de componentes principais (PCA) e obter o respetivo *heatmap* e dendrograma associado.

O processamento estatístico dos dados recolhidos dos espectros de NIRS foi efetuado primeiramente com recurso ao Excel, para organizar os dados obtidos em tabelas e, de seguida, utilizou-se o *Spectragryph – Optical Spectroscopy Software v.1.2.13*, um software de tratamento de espectros que permitiu adicionar uma linha de base aos gráficos. Por fim, recorreu-se ao programa *Knime Analytics Platform v.4.0.2*, para criar a *decision tree* e, consequentemente, o modelo de classificação de pólvoras. O algoritmo utilizado por este programa para criar a *decision tree* pode ser encontrado em "*C4.5 Programs for machine learning*", de J.R. Quinlan e "*SPRINT: A Scalable Parallel Classifier for Data Mining*", de J. Shafer, R. Agrawal, M. Mehta.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise GC/MS

A análise de GC/MS foi efetuada depois das pólvoras serem dissolvidas em DCM, como explicado no capítulo anterior. Nas tabelas 5, 6 e 7 apresentam-se os gráficos resultantes da análise dos dados cromatográficos, cujos cromatogramas correspondentes podem ser consultados nos anexos 1,2 e 3.

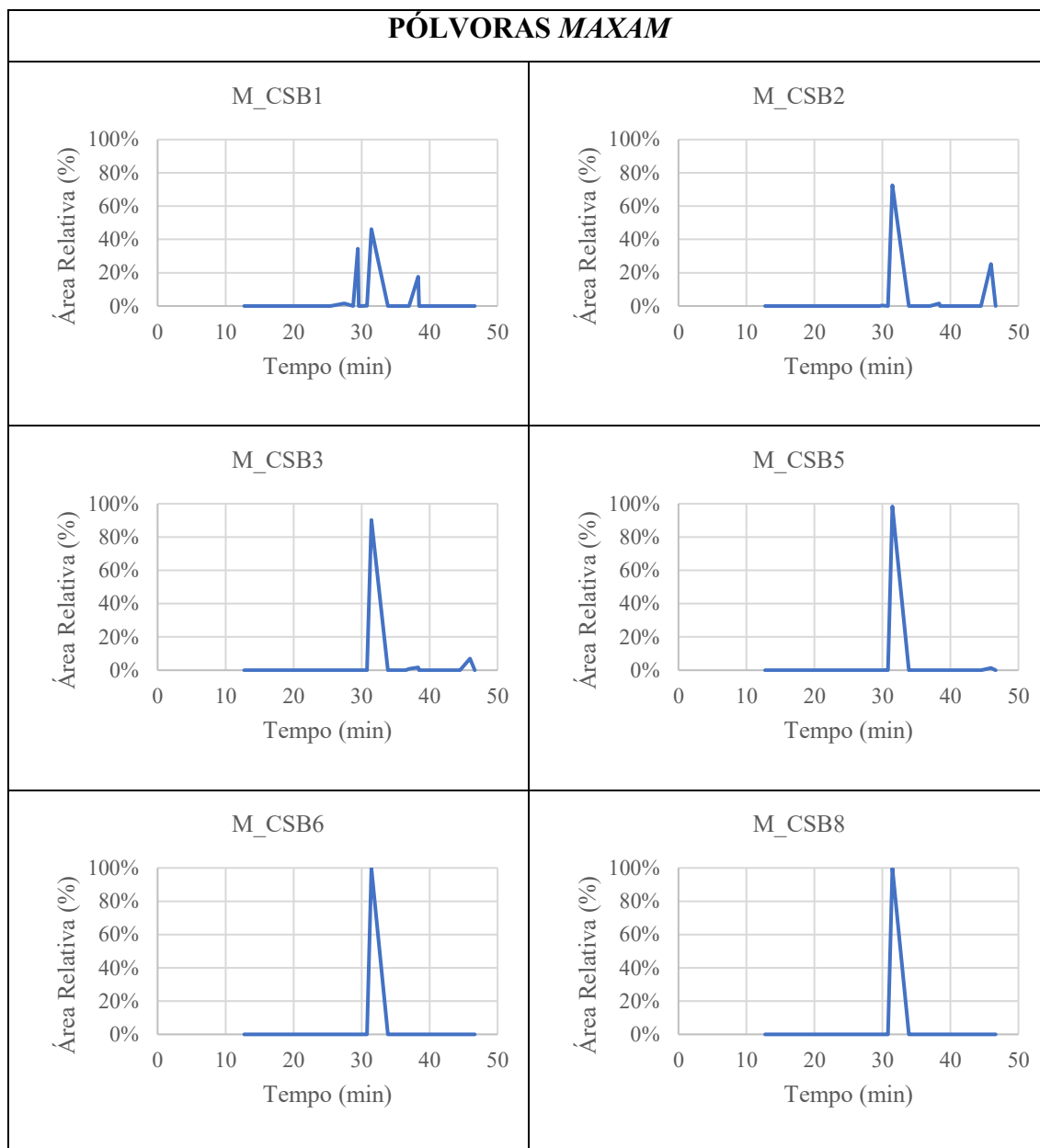
Observando os cromatogramas (anexos 1 a 3), verificou-se que, apesar de existirem ligeiras variações na presença ou ausência dos diferentes picos cromatográficos, a maioria dos replicados de cada pólvora mostrou ser bastante semelhante, permitindo a criação dos gráficos expostos nas tabelas 5, 6 e 7.

Foi possível observar que apenas existe um pico cromatográfico comum a todas as pólvoras, com um tempo de retenção (R_t) de aproximadamente 31,45 min e que aparece em quase todos os replicados (com exceção do terceiro replicado da pólvora CSB8) com valores de abundância bastante elevados. Verificou-se ainda que em algumas pólvoras existem substâncias cujas abundâncias variam muito entre os três replicados analisados e que, apesar desses compostos estarem presentes nos três, em alguns cromatogramas o seu pico é impercetível. Nessas situações, o valor dos R_t desses picos encontra-se assinalado a cor cinzenta. Existem também alguns cromatogramas que apresentam picos de abundância elevada, mas cujo R_t não se encontra assinalado. Isto deve-se ao facto da sua presença nesse tipo de pólvora não se verificar nos seus três replicados, como acontece com as pólvoras PSB+2SP, da marca *Maxam*, A1SP e TECNA, da marca *Nobel Sports*.

Os gráficos das tabelas 5, 6 e 7 foram obtidos determinando a área de cada pico cromatográfico e relacionando-o com a área total de todos os picos de cada amostra obtendo-se, assim, uma relação de percentagem, em que o 100% varia entre cada amostra, conforme a quantidade de picos cromatográficos detetados, e o tamanho das áreas dos mesmos. Contabilizaram-se todos os picos cromatográficos existentes nos diferentes cromatogramas e o gráfico de cada pólvora foi elaborado com base na média das três áreas, correspondentes aos três replicados, de cada pico presente nas mesmas (anexo 4). No total registaram-se 33 picos e aquele que eluiu mais cedo registou um R_t de 12,74min,

e o que eluiu mais tarde apresenta um R_t de 46,65min, pelo que todos os gráficos abaixo são delimitados por esses valores.

Tabela 5: Gráficos resultantes da análise GC/MS das pólvoras da marca *Maxam*, dissolvidas em DCM.



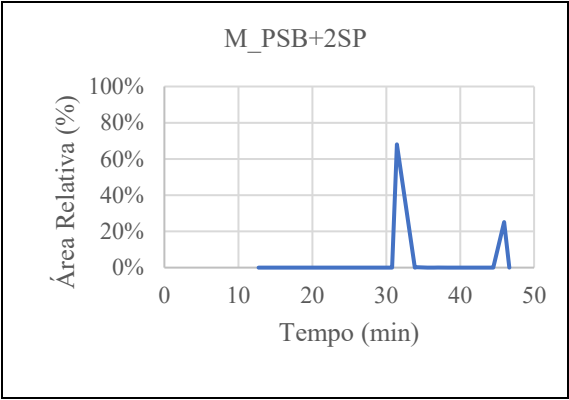
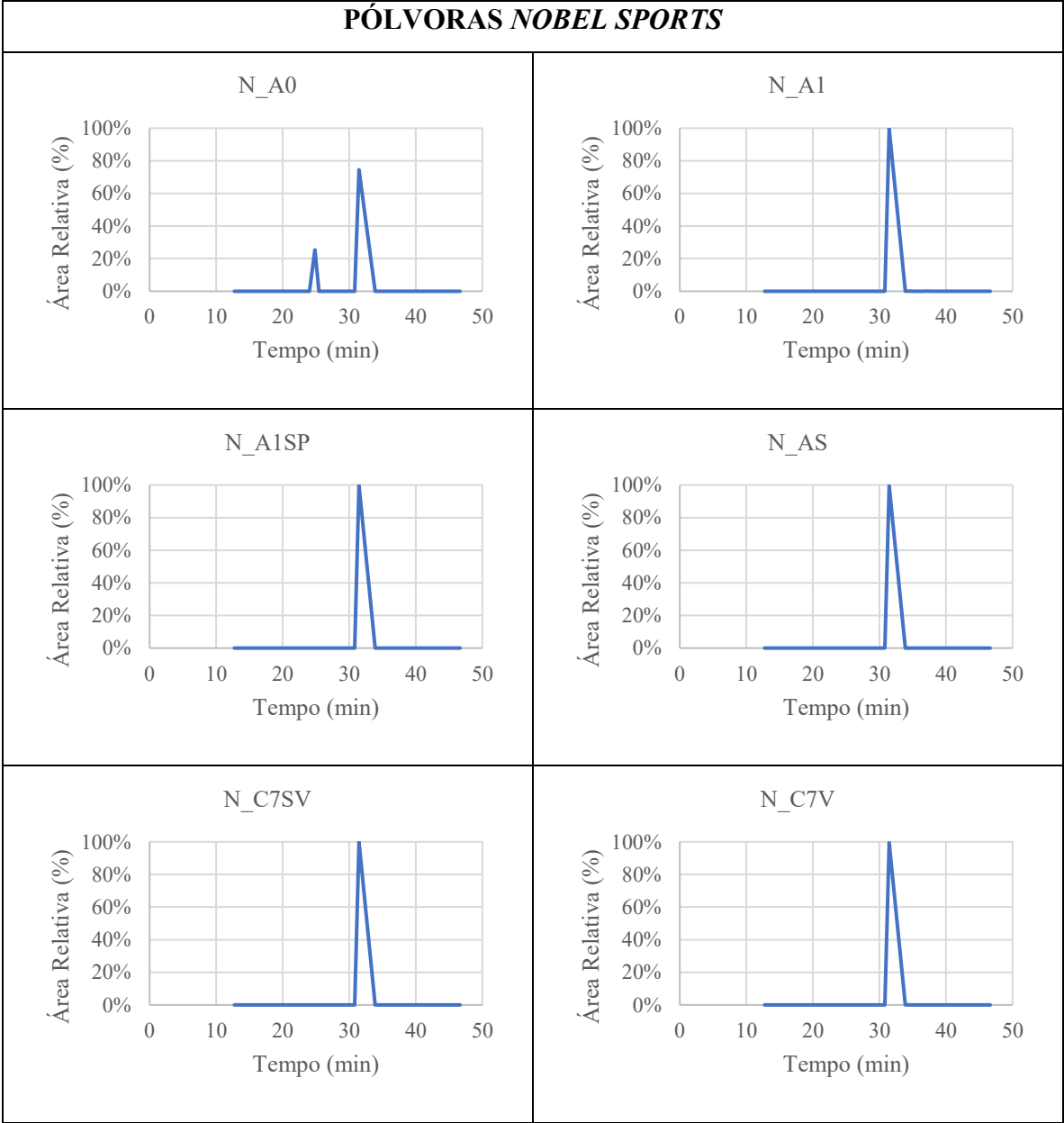


Tabela 6: Gráficos resultantes da análise GC/MS das pólvoras da marca *Nobel Sports*, dissolvidas em DCM.



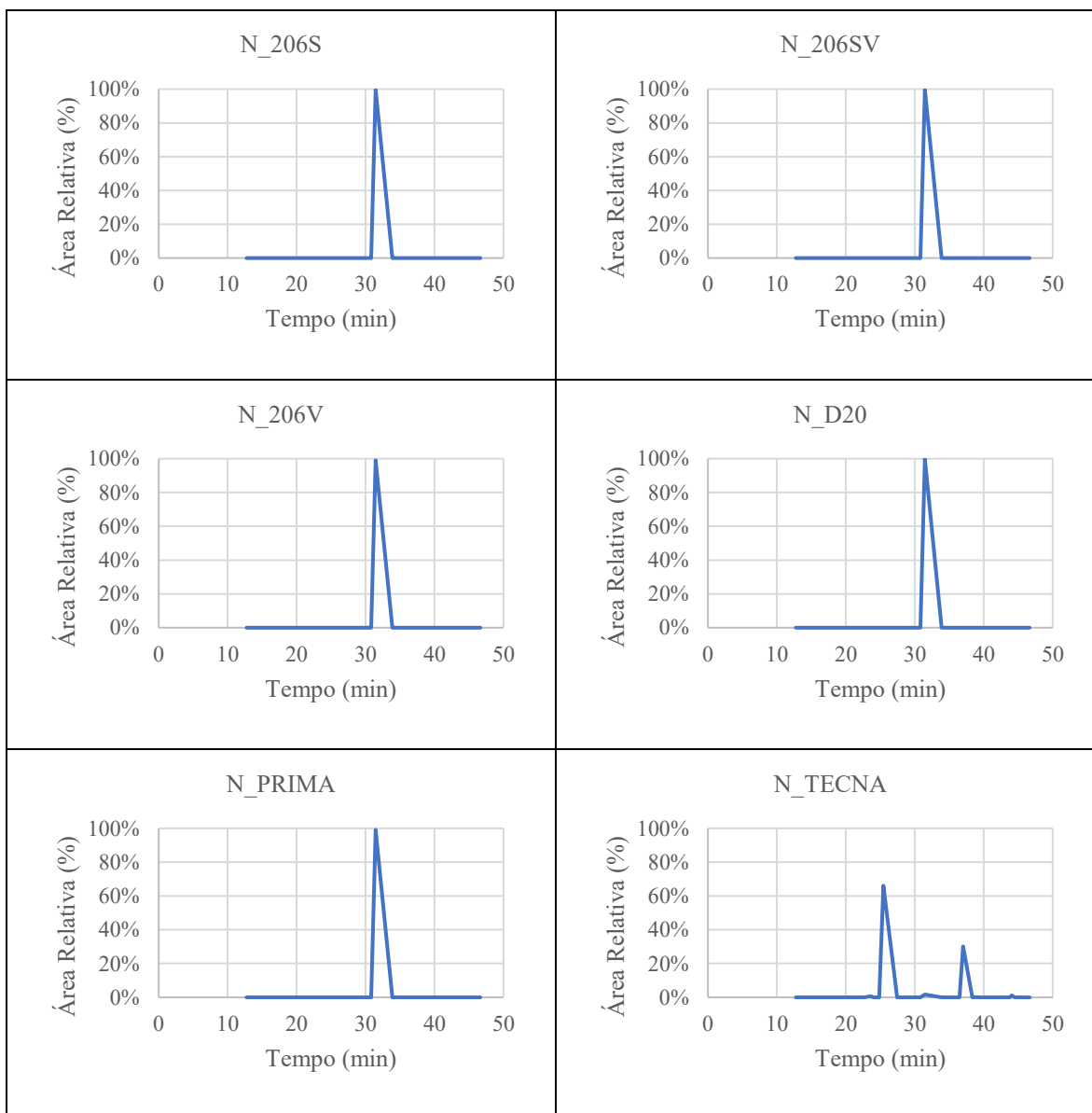
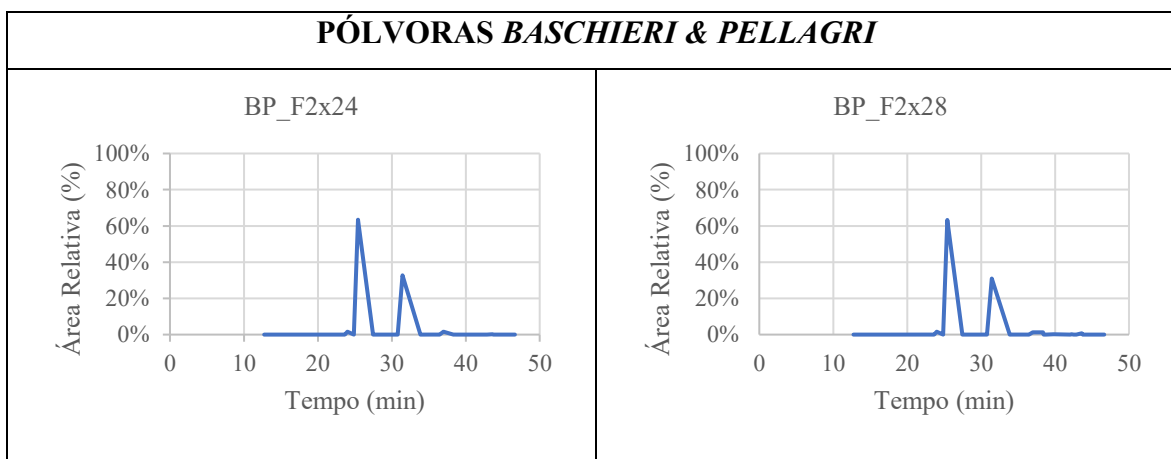
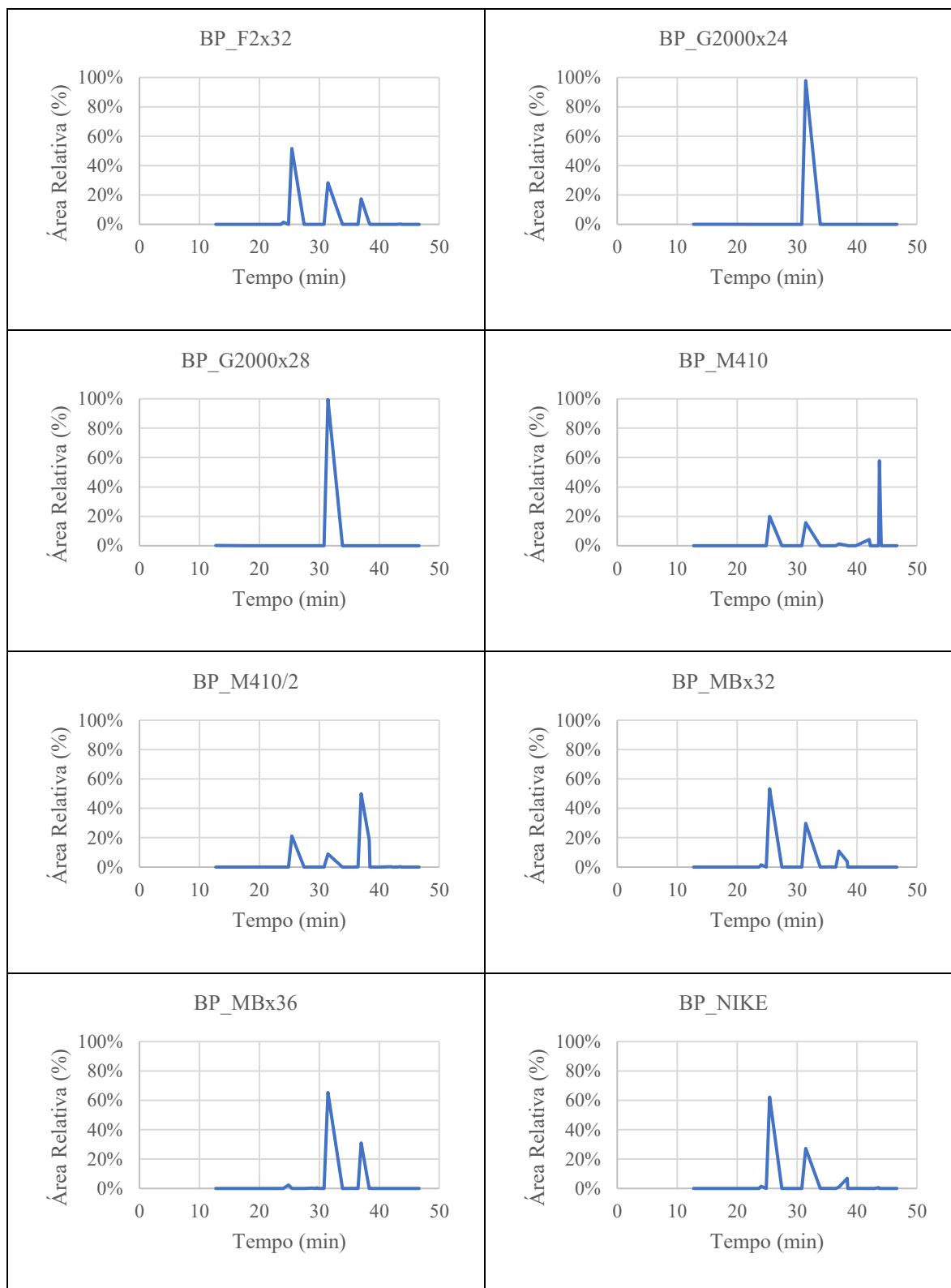


Tabela 7: Gráficos resultantes da análise GC/MS das pólvoras da marca *Baschieri & Pellagri*, dissolvidas em DCM.





Analisando os gráficos acima apresentados, observaram-se os picos mais relevantes e presentes em maior percentagem em todas as pólvoras. Tendo em conta que cada tempo de retenção (Rt) corresponde a um pico e, consequentemente, a uma determinada substância que compõe as pólvoras, compararam-se esses picos com as bases

de dados de referência do próprio aparelho cromatográfico. Na tabela 8 expõem-se os tempos de retenção mais relevantes e as substâncias que os mesmos representam, segundo as bases de dados *NIST* 2011. Apresenta-se também a função que desempenham como parte integrante da mistura de pólvora e a percentagem de certeza da sua correta identificação.

Tabela 8: Substâncias presentes em maior percentagem nos cromatogramas das pólvoras, identificadas pelas bases de dados do aparelho de GC/MS.

Nº do pico	Rt (min)	Substância	Função	% base de dados
X6	24,86 min	3-Nitrobenzaldeído	Corante	82,5%
X7	25,43 min	Nitroglicerina	Explosivo	62,4%
X8	27,46 min	2,6-Dinitrolueno	Plastificante	87,0%
X10	29,45 min	2,4-Dinitrolueno	Plastificante	92,6%
X14	31,45 min	Difenilamina	Estabilizador	54,4%
X19	37,00 min	Etil-centralite	Estabilizador	98,3%
X20	38,35 min	Dibutil ftalato	Plastificante	33,0%
X24	42,03 min	Tributil aconitato	Plastificante	96,0%
X29	43,75 min	Tributil acetil citrato	Plastificante	96,9%
X32	45,96 min	Ácido hexanodióico	Plastificante	71,0%

Nas tabelas 9 a 17 apresentam-se os compostos presentes em cada pólvora, com base na interpretação dos gráficos resultantes da análise GC/MS. Foram contabilizadas apenas as substâncias apresentadas na tabela 8.

O 3-nitrobenzaldeído (Rt 24,86 min, tabela 9) é um composto que funciona como corante e confere um tom amarelado às substâncias na qual é misturado. Tal como mencionado por Heramb & McCord (2002), a composição da pólvora também pode incluir alguns corantes, a fim de facilitar o processo de distinção e catalogação das pólvoras, prevenindo eventuais enganos no carregamento de cartuchos por parte dos operacionais que as manuseiam.

Verificou-se a presença deste composto apenas nas pólvoras A0, da marca *Nobel Sports* (tabela 6), numa percentagem relativa de 25,4%, e na pólvora MBx36, da marca *Baschieri & Pellagri* (tabela 7), com uma percentagem de 2,34%. O facto desta substância

estar presente somente nestas duas pólvoras afigura-se como um bom fator para a discriminação, principalmente para a pólvora A0, a única das 29 pólvoras analisadas a apresentar alguns dos seus grãos com uma coloração amarela. A pólvora MBx36 não apresenta grãos de cor amarela, mas sim verde escuro. Contudo, alguns destes grãos parecem ligeiramente mais claros, o que coincide com o facto de a percentagem desta substância ser muito mais baixa nesta pólvora do que na A0.

Para além deste ser um dos mecanismos das marcas que as fabricam para identificarem as diferentes pólvoras que produzem, a presença deste composto permite igualmente a discriminação a nível químico, em relação a outras pólvoras.

Tabela 9: Pólvoras cujos gráficos resultantes da análise GC/MS mostraram a presença de 3-Nitrobenzaldeído (Rt 24,86 min).

Substância	Pólvoras	% relativa
X6 – 3-Nitrobenzaldeído (Rt 24,86 min)	A0 (<i>Nobel Sports</i>)	25,4%
	MBx36 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	2,34%

A nitroglicerina (Rt 25,43 min, tabela 10) é um material explosivo largamente usado na produção de pólvoras químicas e trata-se do propulsor principal das pólvoras de base dupla, conferindo-lhes uma maior potência e temperatura de explosão (Vermelho, 2012).

Tendo em conta a presença deste composto nas 8 pólvoras referidas acima, não nos é possível diferenciá-las entre si com base neste composto, mas, comparando com as restantes pólvoras, podemos assumir que todas as outras são pólvoras de base simples, uma vez que não apresentam nitroglicerina na sua composição. Estas 8 pólvoras podem ser de base dupla ou tripla, visto ambos os tipos conterem nitroglicerina na sua composição. No entanto, as pólvoras de base tripla não costumam estar tão facilmente disponíveis no mercado livre, pois são usadas maioritariamente para carregar cartuchos de grande calibre e também apresentam nitroguanidina na sua composição (Vermelho, 2012). Não foi detetada nitroguanidina em nenhuma destas pólvoras e todos os calibres presentes são calibres de caça ou tiro desportivo, o que aponta para que as 8 pólvoras

sejam de base dupla. Contudo, não é possível saber se o método de GC/MS utilizado é capaz de detetar este composto e seria necessário analisar padrões para ter a certeza.

Tabela 10: Pólvoras cujos gráficos resultantes da análise GC/MS mostraram a presença de Nitroglicerina (Rt 25,43 min).

Substância	Pólvoras	% relativa
X7 – Nitroglicerina (Rt 25,43 min)	TECNA (<i>Nobel Sports</i>)	66,07%
	F2x24 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	63,45%
	F2x28 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	63,29%
	NIKE (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	62,21%
	MBx32 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	53,31%
	F2x32 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	51,64%
	M410/2 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	21,17%
	M410 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	19,89%

O 2,6-dinitrolueno (Rt 27,46 min) e o 2,4-dinitrolueno (Rt 29,45 min) (tabela 14) são dois dos plastificantes mais comuns utilizados pelos fabricantes de pólvoras contemporâneos (Heramb & McCord, 2002), no entanto, apenas se verificou a presença destes compostos na pólvora CSB1, da marca *Maxam* (tabela 5), com percentagens relativas de 1,46% e 34,50%, respetivamente. Este facto pode ser um dos fatores de possível discriminação desta pólvora em relação às restantes analisadas, mas também em relação às pólvoras da sua própria marca, visto que nenhuma outra apresentou sinais de conter estes plastificantes na sua composição.

Tabela 11: Pólvora cujo gráfico resultante da análise GC/MS mostrou a presença de 2,6-Dinitrolueno (Rt 27,46 min) e 2,4-Dinitrolueno (Rt 29,45 min).

Substância	Pólvoras	% relativa
X8 – 2,6-Dinitrolueno (Rt 27,46 min)	CSB1 (<i>Maxam</i>)	1,46%
X10 – 2,4-Dinitrolueno (Rt 29,45 min)		34,50%

A difenilamina (Rt 31,45 min, tabela 12) atua na pólvora como um estabilizador e, segundo vários autores como Heramb *et al.*, Wallace, Burleson *et al.* e Tarifa *et al.*, é o mais utilizado pelos fabricantes de pólvoras de hoje em dia (Heramb & McCord, 2002, Wallace, 2008, Burleson, Gonzalez, Simons, & Yu, 2009 e Tarifa & Almirall, 2015). As análises efetuadas às 29 pólvoras em estudo confirmaram a presença desta substância em todas as pólvoras, o que corrobora a informação assegurada pelos autores acima mencionados. Apesar da sua percentagem relativa variar entre as pólvoras, o facto de estar presente em todas faz com que não seja possível discriminá-las entre si, com base neste composto.

Tabela 12: Pólvoras cujos gráficos resultantes da análise GC/MS mostraram a presença de Difenilamina (Rt 31,45 min). Todas as pólvoras analisadas apresentam esta substância na sua composição.

Substância	Pólvoras	% relativa
X14 – Difenilamina (Rt 31,45 min)	CSB5 (<i>Maxam</i>)	Mais de 99%
	CSB6 (<i>Maxam</i>)	
	CSB8 (<i>Maxam</i>)	
	A1 (<i>Nobel Sports</i>)	
	A1SP (<i>Nobel Sports</i>)	
	AS (<i>Nobel Sports</i>)	
	C7SV (<i>Nobel Sports</i>)	
	C7V (<i>Nobel Sports</i>)	
	206S (<i>Nobel Sports</i>)	
	206SV (<i>Nobel Sports</i>)	
	206V (<i>Nobel Sports</i>)	
	D20 (<i>Nobel Sports</i>)	
	PRIMA (<i>Nobel Sports</i>)	
	G2000x28 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	
	G2000x24 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	97,82%
	CSB3 (<i>Maxam</i>)	90,24%
	A0 (<i>Nobel Sports</i>)	74,50%
	CSB2 (<i>Maxam</i>)	72,54%
	PSB+2SP (<i>Maxam</i>)	68,05%
	MBx36 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	65,31%

	CSB1 (<i>Maxam</i>)	46,19%
	F2x24 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	32,76%
	F2x28 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	31,00%
	MBx32 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	29,88%
	F2x32 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	28,30%
	NIKE (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	27,27%
	M410 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	15,73%
	M410/2 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	8,93%
	TECNA (<i>Nobel Sports</i>)	1,65%

Tal como a difenilamina, o etil-centralite (Rt 37,00 min, tabela 13) também é usado como estabilizador no fabrico de pólvoras, sendo este mais utilizado na produção de pólvoras de base dupla (Heramb & McCord, 2002, Wallace, 2008 e Taudte *et al.*, 2014). Comparando as pólvoras que possuem este composto na sua composição com as que apresentaram também nitroglicerina (tabela 10), verificou-se que todas as 8 pólvoras que apresentam este explosivo apresentam também etil-centralite na sua composição. Isto aumenta a probabilidade destas 8 pólvoras serem de base dupla, uma vez que ambos os compostos são característicos desse tipo de pólvoras.

As pólvoras nas quais não se verificou a presença de nitroglicerina (MBx36 e G2000x28 da marca *Baschieri & Pellagri* (tabela 7), CSB3 e PSB+2SP da marca *Maxam* (tabela 5), e A1 da marca *Nobel Sports* (tabela 6)), com exceção da pólvora MBx36 (percentagem relativa de 31,06%), apresentam uma percentagem relativa deste composto inferior a 1%. Desta forma, o etil-centralite não pode ser utilizado como meio de discriminação para essas pólvoras. A pólvora MBx36 parece ser a única pólvora de base simples que possui uma percentagem relativa de etil-centralite tão alta como algumas das pólvoras de base dupla, representando aproximadamente um terço da sua composição total. Este poderá ser um bom fator de discriminação, visto o etil-centralite ser pouco comum em pólvoras de base simples.

Tabela 13: Pólvoras cujos gráficos resultantes da análise GC/MS mostraram a presença de Etil-centralite (Rt 37,00 min).

Substância	Pólvoras	% relativa
X19 – Etil-centralite (Rt 37,00 min)	M410/2 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	49,96%
	MBx36 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	31,06%
	TECNA (<i>Nobel Sports</i>)	30,17%
	F2x32 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	17,30%
	MBx32 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	10,95%
	F2x24 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	1,58%
	F2x28 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	1,28%
	M410 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	1,26%
	NIKE (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	1,00%
	CSB3 (<i>Maxam</i>)	0,76%
	PSB+2SP (<i>Maxam</i>)	0,12%
	A1 (<i>Nobel Sports</i>)	0,09%
	G2000x28 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	0,05%

O dibutil ftalato (Rt 38,35 min, tabela 14) é uma substância que também é usada na produção de pólvoras químicas e também atua como plastificante (Heramb & McCord, 2002 e Wallace, 2008). Analisando os dados obtidos, é perceptível que quase todas as pólvoras de base dupla, ou seja, as que apresentam o explosivo nitroglicerina e o estabilizador etil-centralite, com exceção da pólvora TECNA da *Nobel Sports* e da pólvora F2x24 da marca *Baschieri & Pellagri*, também apresentam este plastificante na sua composição (tabelas 10 e 13).

As pólvoras CSB1, CSB2 e CSB3, da marca *Maxam* (tabela 5), mostraram ser as únicas pólvoras de base simples (não possuem nitroglicerina) a apresentarem dibutil ftalato na sua composição, o que permite distingui-las das restantes pólvoras analisadas.

Tabela 14: Pólvoras cujos gráficos resultantes da análise GC/MS mostraram a presença de Dibutil ftalato (Rt 38,35 min).

Substância	Pólvoras	% relativa
X20 – Dibutil ftalato (Rt 38,35 min)	M410/2 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	18,75%
	CSB1 (<i>Maxam</i>)	17,56%
	NIKE (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	6,96%
	MBx32 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	3,77%
	CSB3 (<i>Maxam</i>)	1,71%
	CSB2 (<i>Maxam</i>)	1,51%
	F2x28 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	1,21%
	F2x32 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	0,88%
	M410 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	0,17%

Existem outros plastificantes, para além dos dinitroluenos e do dibutil ftalato, que também podem ser utilizados pelos fabricantes na produção de pólvoras químicas (Heramb & McCord, 2002 e Wallace, 2008), como é o caso do tributil aconitato (Rt 42,03 min), do tributil acetil citrato (Rt 43,75 min) e do ácido hexanodióico (Rt 45,96 min). A utilização destas três substâncias não é tão frequente, mas as suas propriedades plastificantes são semelhantes às dos outros compostos referidos anteriormente.

O tributil aconitato e o tributil acetil citrato (tabelas 15 e 16) estão presentes apenas nas pólvoras do tipo M410, da marca *Baschieri & Pellagri* (tabela 7), o que indica que esta marca, para além de ser a única das três analisadas a recorrer a estes plastificantes para a produção das suas pólvoras, utiliza-os somente no fabrico desta categoria específica, que engloba as pólvoras M410 e M410/2 (apesar de a percentagem de tributil aconitato na pólvora M410/2 ser inferior a 1% e, por isso, ser pouco confiável para discriminação).

Tabela 15: Pólvoras cujos gráficos resultantes da análise GC/MS mostraram a presença de Tributil aconitato (Rt 42,03 min).

Substância	Pólvoras	% relativa
X24 – Tributil aconitato	M410 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	4,23%

(Rt 42,03 min)	M410/2 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	0,328%
----------------	--	--------

Tabela 16: Pólvora cujo gráfico resultante da análise GC/MS mostrou a presença de Tributílicitrato (Rt 43,75).

Substância	Pólvoras	% relativa
X29 – Tributílicitrato (Rt 43,75 min)	M410 (<i>Baschieri & Pellagri</i>)	57,85%

O ácido hexanodióico (tabela 17), à semelhança dos outros dois compostos referidos no parágrafo anterior, parece ser utilizado apenas pela marca *Maxam* no fabrico das suas pólvoras. Verificamos a presença deste composto nas pólvoras CSB2, CSB3 e CSB5, do tipo CSB, e na pólvora PSB+2SP, do tipo PSB+ (tabela 5).

Tabela 17: Pólvoras cujos gráficos resultantes da análise GC/MS mostraram a presença de Ácido hexanodióico (Rt 45,96 min).

Substância	Pólvoras	% relativa
X32 – Ácido hexanodióico (Rt 45,96 min)	CSB2 (<i>Maxam</i>)	25,29%
	PSB+2SP (<i>Maxam</i>)	25,12%
	CSB3 (<i>Maxam</i>)	6,90%
	CSB5 (<i>Maxam</i>)	1,34%

A tabela 18 apresenta um resumo dos resultados obtidos através das análises de GC/MS das 29 pólvoras em estudo. Para cada pólvora foram assinalados os compostos que figuram na sua composição química, sendo que cada composto está identificado pelo tempo a que eluiu do aparelho de GC (tempo de retenção – Rt) (tabela 8).

Através da tabela dos compostos identificados verifica-se que existem pólvoras cujo único elemento detetado foi a difenilamina (Rt 31,45 min) tornando, pelo menos através desta tabela, a discriminação entre elas difícil. São essas as pólvoras CSB6 e CSB8 da marca *Maxam*, A1SP, AS, C7SV, C7V, 206S, 206SV, 206V, D20 e PRIMA, da marca *Nobel Sports*, e G2000x24 da marca *Baschieri & Pellagri*.

Todavia, as pólvoras CSB1, CSB2, CSB3, CSB5 e PSB+2SP da marca *Maxam*, a pólvora A0 da *Nobel Sports* e as pólvoras M410, M410/2 e MBx36 da *Baschieri & Pellagri*, apresentam perfis bastante distintos entre si, o que possibilita a sua discriminação e identificação em relação às restantes.

Existem ainda conjuntos de pólvoras cujos perfis químicos permitem distingui-las das outras pólvoras analisadas, mas não possibilitam a diferenciação entre elas, visto os seus espectros terem perfis idênticos. É o caso das pólvoras A1 (*Nobel Sports*) e G2000x28 (*Baschieri & Pellagri*), TECNA (*Nobel Sports*) e F2x24 (*Baschieri & Pellagri*), e F2x28, F2x32, MBx32 e NIKE (*Baschieri & Pellagri*).

Tabela 18: Perfil químico das pólvoras, de acordo com os resultados das análises GC/MS.

	X6 24,86	X7 25,43	X8 27,46	X10 29,45	X14 31,45	X19 37,00	X20 38,35	X24 42,03	X29 43,75	X32 45,96
CSB1			x	x	x		x			
CSB2					x		x			x
CSB3					x	x	x			x
CSB5					x					x
CSB6					x					
CSB8					x					
PSB+2SP					x	x				x
A0	x				x					
A1					x	x				
A1SP					x					
AS					x					
C7SV					x					
C7V					x					
206S					x					
206SV					x					
206V					x					
D20					x					
PRIMA					x					
TECNA		x			x	x				
F2x24		x			x	x				
F2x28		x			x	x	x			
F2x32		x			x	x	x			
G2000x24					x					

G2000x28			X	X		
M410	X		X	X	X	X
M410/2	X		X	X	X	X
MBx32	X		X	X	X	
MBx36	X		X	X		
NIKE	X		X	X	X	

3.1.1. Análise de Componentes Principais

Depois das conclusões obtidas com base na interpretação dos dados obtidos através da análise de GC/MS, procurou-se uma forma de discriminar as restantes pólvoras, através dos seus compostos e das quantidades dos mesmos na composição de cada pólvora. Para tal, utilizou-se o programa *ClustVis* para realizar a análise de componentes principais das 29 pólvoras e obteve-se o seguinte *heatmap*, como mostra a figura 1.

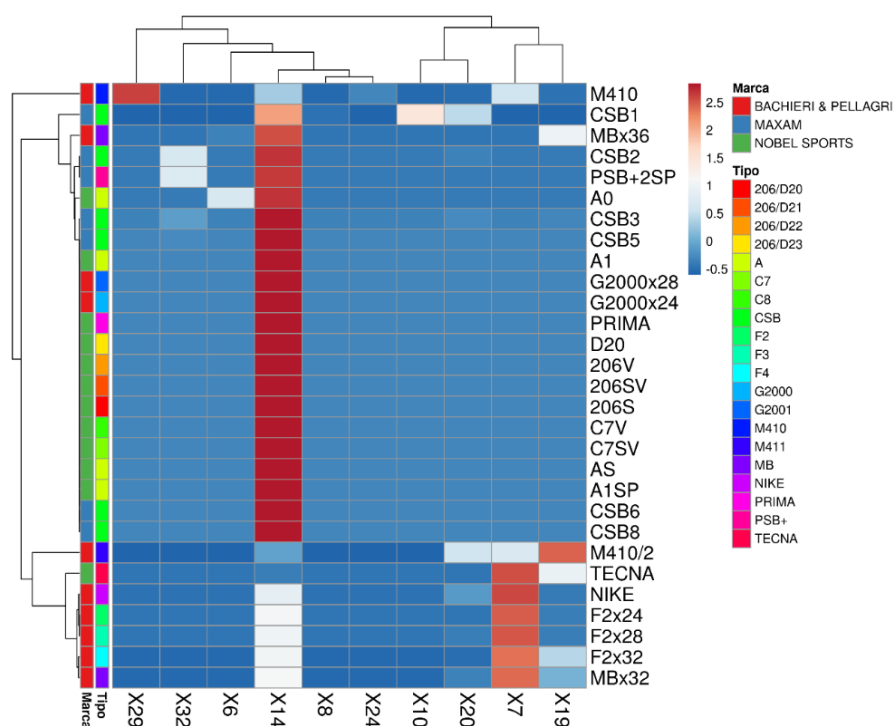


Figura 1: *Heatmap* e dendrograma resultantes da análise de componentes principais das 29 pólvoras em estudo, obtidos através do programa *ClustVis*.

Como mostra a figura 1, as substâncias estão representadas pela letra “X” e pelo número do seu pico nos cromatogramas das pólvoras (tabela 8).

Tendo em conta os novos dados, observou-se que o *ClustVis* também não conseguiu discriminar as pólvoras CSB6 e CSB8 da marca *Maxam*, A1SP, AS, C7SV, C7V, 206S, 206SV, 206V, D20 e PRIMA, da marca *Nobel Sports*, e G2000x24 da marca *Baschieri & Pellagri*, tal como referido anteriormente na tabela 18. Somamos ainda, segundo este método, as pólvoras A1 (*Nobel Sports*) e G2000x28 (*Baschieri & Pellagri*) ao grupo das pólvoras difíceis de discriminar. Apesar destas, de acordo com a tabela 18, apresentarem um perfil químico diferente das referidas acima, o programa não mostrou ser capaz de as diferenciar.

No entanto, no que diz respeito às outras pólvoras que apresentam perfis distintos das demais, mas semelhantes entre si, a análise de PCA possibilitou a diferenciação entre elas, através das quantidades de cada composto. No caso das pólvoras TECNA (*Nobel Sports*) e F2x24 (*Baschieri & Pellagri*), verificam-se diferenças nas quantidades dos compostos X7, X14 e X19. A pólvora TECNA apresenta menos quantidade de X14 (difenilamina) do que a F2x24, mas apresenta maior quantidade de X7 (nitroglicerina) e X19 (etil-centralite).

No que diz respeito às pólvoras F2x28, F2x32, MBx32 e NIKE (*Baschieri & Pellagri*), a sua discriminação é mais complexa pois as variações das quantidades dos seus compostos são menos evidentes. Ainda assim, é possível verificar que existem pequenas diferenças nas substâncias X7, X19 e X20. A pólvora NIKE apresenta uma quantidade de X7 (nitroglicerina) e de X20 (dibutil-ftalato) superior às outras três pólvoras, e as pólvoras F2x32 e MBx32 apresentam quantidades superiores de X19 (etil-centralite), sendo que, entre estas duas, a F2x32 é a que apresenta maior quantidade de X19.

Em suma, e como mostra a tabela 19, a adição da análise de PCA veio confirmar quais as pólvoras mais difíceis de discriminar, acabando por adicionar mais duas à lista anterior, mas também permitiu aumentar o número de pólvoras assumidamente distintas, reduzindo a incerteza que existia em alguns casos e possibilitando a discriminação de um maior número de pólvoras, mais concretamente, 15 das 29 em estudo. Das restantes 14, salienta-se o facto das pólvoras A1 e G2000x28, segundo a tabela 18, parecerem ser

diferentes das restantes, mas semelhantes entre si, apesar da análise de PCA não as ter conseguido diferenciar como tal (figura 1).

Tabela 19: Discriminação das 29 pólvoras, com base nos resultados obtidos através da análise do perfil químico de GC/MS e da análise PCA do mesmo.

*são diferentes das restantes de acordo com a tabela 18, mas semelhantes segundo a figura 1.

Discriminação Positiva	Discriminação Inconclusiva
CSB1	CSB6
CSB2	CSB8
CSB3	A1*
CSB5	A1SP
PSB+2SP	AS
A0	C7SV
TECNA	C7V
M410	206S
M410/2	206SV
F2x24	206V
F2x28	D20
F2x32	PRIMA
MBx32	G2000x24
MBx36	G2000x28*
NIKE	

3.2. Análise NIRS

3.2.1. Análise dos grãos de pólvora

A análise de NIRS foi efetuada antes e depois das pólvoras serem dissolvidas em MEK, como explicado no capítulo anterior. No que diz respeito às leituras efetuadas diretamente nos grãos de pólvora, foram recolhidos os espectros de todas as 87 amostras, através do software *Vision Spectral Analysis*. Os mesmos podem ser consultados nos anexos 5, 6 e 7.

Numa primeira análise destes espectros, verifica-se que todos os replicados da mesma pólvora parecem bastante semelhantes entre si indicando uma boa reprodutibilidade do processo, o que constitui uma boa base para o futuro tratamento estatístico dos mesmos. Todavia, notam-se ligeiras diferenças de refletância em algumas zonas do espectro, mais concretamente entre os 700 e os 1100 nm, e também na parte final dos espectros, depois dos 2100 nm. A zona entre os 450 e os 700 nm parece ser a que apresenta maiores divergências entre os espectros, com algumas pólvoras a apresentarem diferenças entre si.

Uma vez recolhidos todos os espectros, foi-lhes ajustada uma linha de base personalizada, a fim de reduzir todos os valores mínimos a zero e remover distorções nos espectros, de forma a alinhar todos os gráficos de forma semelhante. Isto serviu para que as zonas de potencial diferenciação entre as pólvoras ficassem claramente visíveis. Para tal, utilizou-se o programa *Spectragryph – Optical Spectroscopy Software v.1.2.13*.

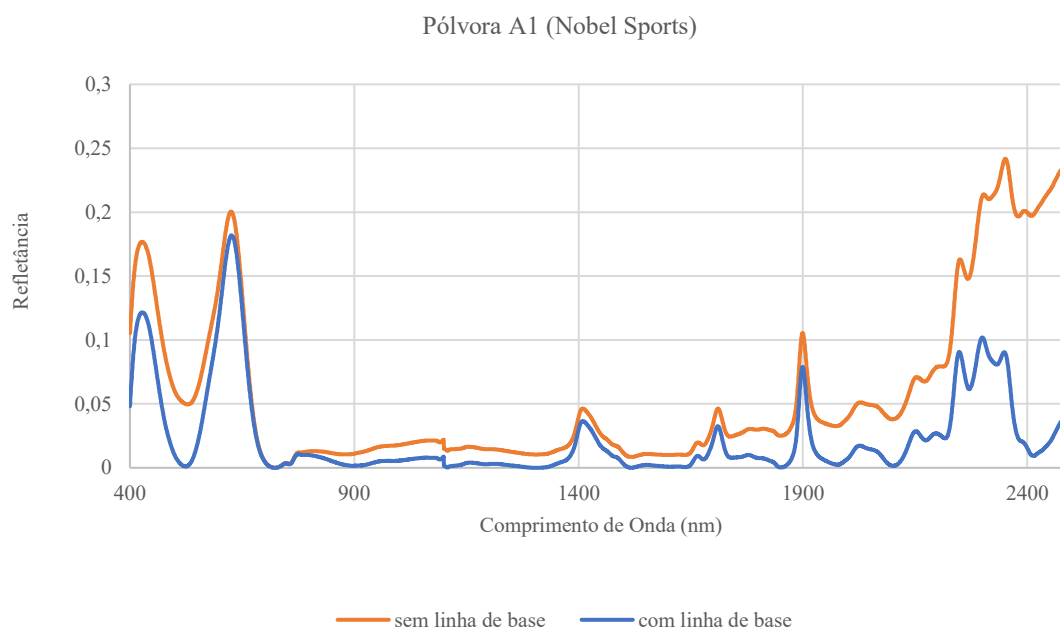


Gráfico 1: Exemplo de comparação entre os gráficos da pólvora A1 (*Nobel Sports*), com e sem a linha de base, acrescentada com recurso ao programa *Spectrogyph*.

De seguida, inseriram-se os dados de todos os espectros no programa *Knime Analytics Platform v.4.0.2*, a fim de ajustar um modelo de árvore de decisão (*decision tree*) para a classificação das pólvoras. Utilizaram-se os três replicados de cada pólvora para criar o modelo de treino e a média desses mesmos replicados para testá-lo,

adicionando um módulo de avaliação de performance (*scorer*) para averiguar a proporção de correta identificação das diferentes pólvoras (os parâmetros utilizados em todas as etapas podem ser consultados nos anexos 8 a 10).

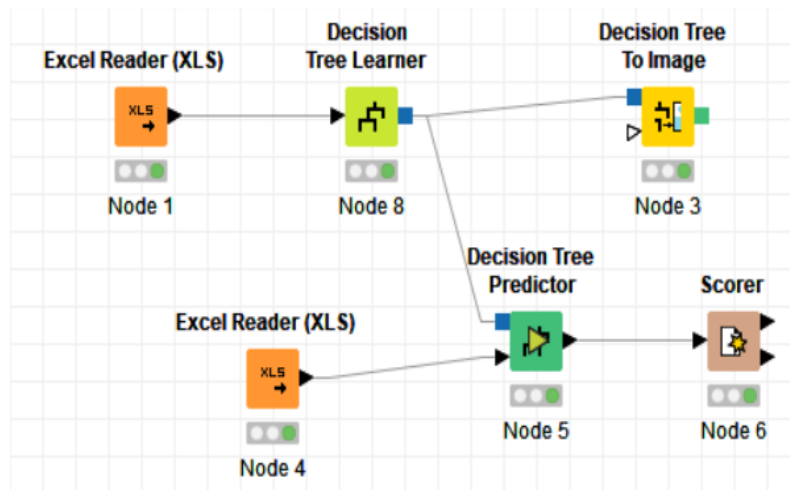


Figura 2: Esquema do diagrama de fluxo modular (*workflow*) inserido no programa *Knime* para criar a *decision tree* para a discriminação das diferentes pólvoras, através dos dados obtidos dos espectros de NIRS.

Todas as 29 pólvoras foram identificadas com sucesso, com base no modelo criado através dos dados inseridos no *Knime*, que apresentou uma precisão de 100% (figura 3). O *Scorer* providenciou também uma matriz de erro que não apresentou nenhum resultado incorreto (anexo 11).

Correct classified: 29	Wrong classified: 0
Accuracy: 100 %	Error: 0 %
Cohen's kappa (κ) 1	

Figura 3: Valores apresentados pelo programa *Knime*, depois de efetuar a análise e de discriminar com sucesso as 29 pólvoras em estudo.

Observando os gráficos obtidos, verificou-se que existem zonas dos espectros que são claramente diferentes entre as pólvoras, enquanto outras são praticamente idênticas. Isto pode ser explicado com base no que defendem Fernández de la Ossa *et al.* (2014) e Zapata *et al.* (2018), relativamente às zonas mais discriminantes dos espectros de NIRS

de explosivos e resíduos de disparo, que são o segundo e primeiro overtones de C-H (1230-1250nm e 1600-1750nm, respetivamente), o primeiro overtone de O-H (aproximadamente nos 1500nm) e a região combinada de C-H/N-H (1900-2500nm). Estas zonas correspondem com as verificadas nos espectros analisados como sendo as que mais diferenciam as pólvoras entre si.

Todavia, o programa *Knime* apenas consegue criar modelos de discriminação verosímeis utilizando a totalidade dos dados dos espectros, o que se verifica como uma vantagem deste método, uma vez que reduz o tempo de preparação e de tratamento dos dados e mantém a integridade dos espectros adquiridos. A figura 4 mostra a *decision tree* criada pelo *Knime*, com os vários nós dicotómicos e respetivos pontos de corte. Os pontos de corte referem-se aos valores espectrais utilizados para dividir as diferentes pólvoras em diferentes chaves dicotómicas. O programa recorre a diferentes regiões do espectro (400-2500 nm), que são selecionadas durante o ajuste do modelo por maximizarem a capacidade de diagnóstico das diferentes amostras, com base em *cut-offs* de amplitude do sinal medido (refletância). Este processo repete-se várias vezes, até que todas as pólvoras sejam colocadas em nós dicotómicos isolados, permitindo a sua diferenciação. O *Knime* analisa os espectros do fim para o princípio, o que faz com que os primeiros pontos de corte correspondam a valores do final dos espectros.

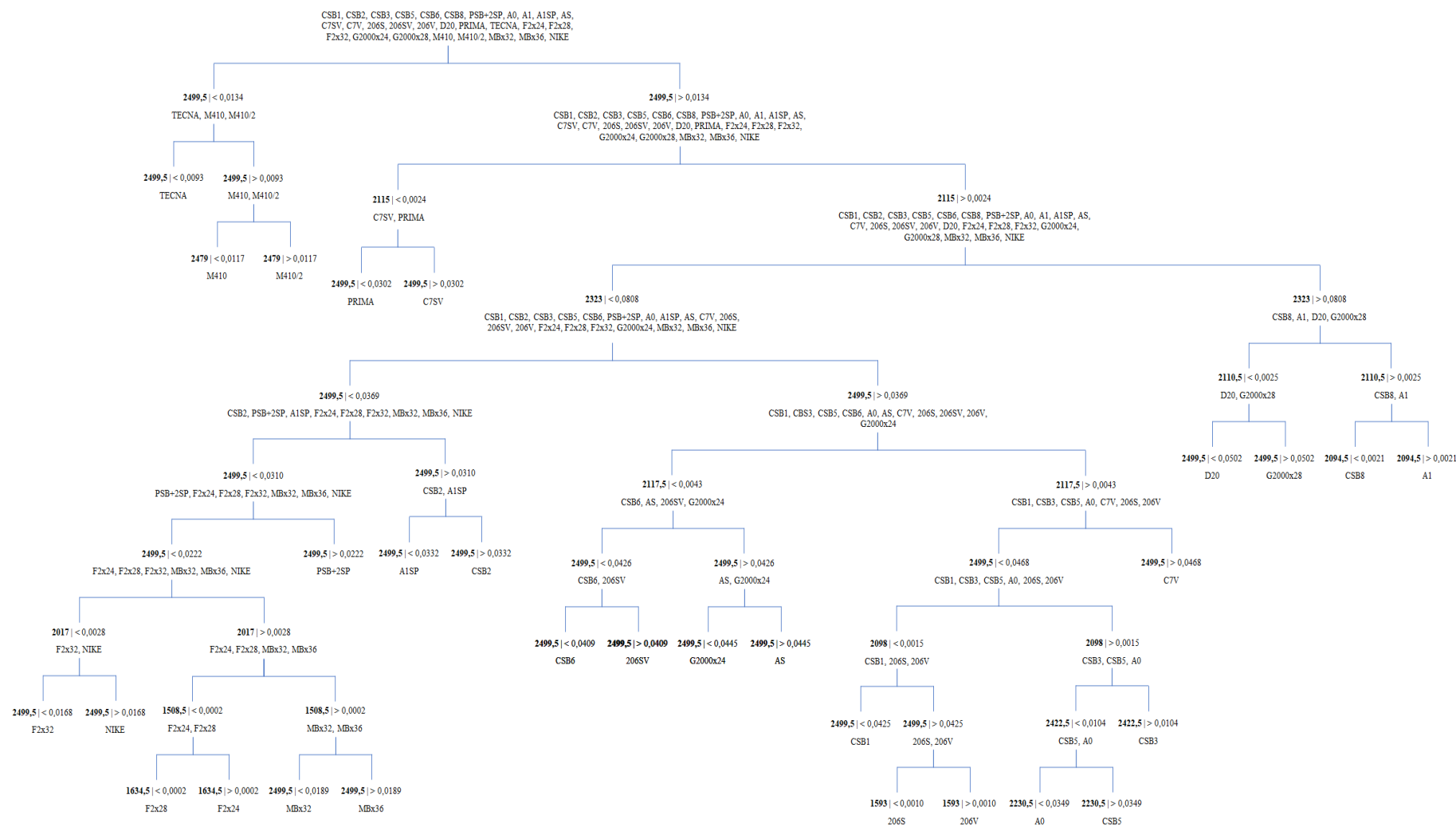
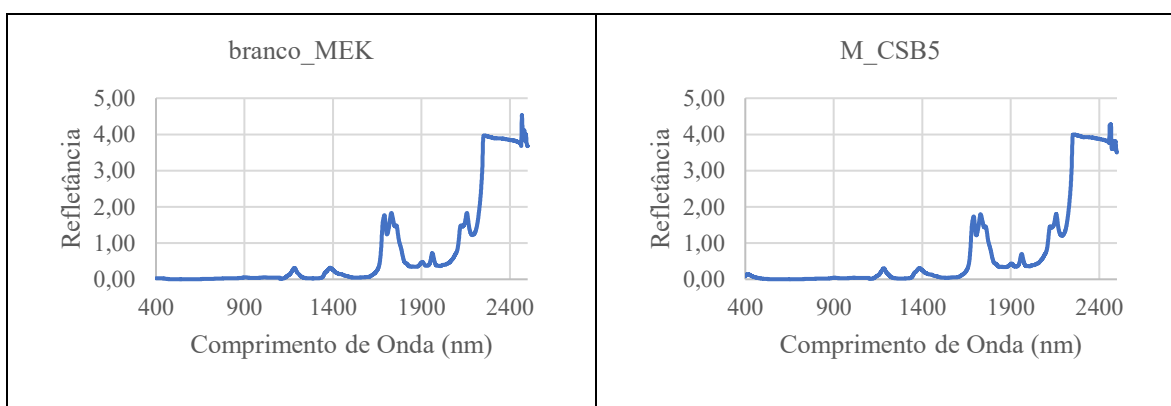


Figura 4: *Decision Tree* criada pelo programa *Knime*. Os valores a negrito correspondem aos pontos de corte utilizados para criar os nós dicotômicos. Os valores adjacentes correspondem aos *cut-offs* selecionados pelo modelo para esse ponto de corte.

3.2.2. Análise da pólvora dissolvida

As análises da pólvora dissolvida em MEK apresentaram resultados inconclusivos, uma vez que o aparelho de NIRS apenas conseguiu detetar a presença do solvente utilizado, ou seja, todos os gráficos obtidos apenas representam o espectro de MEK, como se verifica no exemplo exposto na tabela 20.

Tabela 20: Espectros resultantes da análise de NIRS dos grãos da pólvora CSB5, da marca *Maxam*, dissolvidos em MEK, e de uma amostra branca de MEK. Verifica-se a falta de sensibilidade do aparelho para detetar a pólvora, na presença de MEK.



Tal como referido por Zapata *et al.* (2018), nas amostras em que o elemento principal exista numa percentagem superior a 70%, o NIRS apenas consegue detetar esse composto, ignorando a existência de outros. Esta verifica-se como uma das possíveis causas dos resultados inconclusivos obtidos através desta técnica, dado o solvente utilizado estar presente na mistura em quantidades bastante elevadas. Não foi possível reduzir a quantidade de solvente utilizado pois não se conseguiu dissolver a pólvora em MEK, devido à presença de nitrocelulose que torna a mistura pastosa e de difícil filtragem, utilizando uma concentração superior a 0,02 g/ml.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho de investigação sugere que é possível discriminar pólvoras com base na sua composição química e ambas as técnicas analíticas utilizadas mostraram poder de discriminação.

A análise de GC/MS permitiu distinguir mais de metade das pólvoras em estudo, mostrando ser uma técnica com bastante potencial discriminatório. Contudo, existem fatores que necessitam de uma investigação mais profunda, para que esta técnica se possa tornar mais robusta. Muitos dos compostos da pólvora são sensíveis às altas temperaturas, podendo degradar-se quando expostas às temperaturas do forno do GC/MS, sendo necessário alguma investigação na seleção de parâmetros como as temperaturas final e inicial e o tempo de corrida das amostras, a fim de minimizar este risco. Existe ainda a necessidade de testar mais solventes, para garantir que se utiliza o que extrai os compostos de forma mais eficiente, e também de aumentar o número de amostras, permitindo obter resultados estatisticamente mais verosímeis.

A análise de NIRS mostrou ser a técnica com maior potencial discriminatório uma vez que, após concluída a análise estatística, os espectros adquiridos permitiram construir um modelo de *decision tree* que discriminou corretamente todas as pólvoras em estudo. Sendo o NIRS uma técnica que não exige preparação previa das amostras e cujos espectros obtidos podem ser quase diretamente inseridos no modelo estatístico, esta técnica afigura-se como uma mais valia no futuro da discriminação de pólvoras, principalmente para as forças da PSP. Contudo, apesar destes resultados mostrarem que é possível discriminar diferentes tipos de pólvora com base nos espectros de NIRS, é necessária alguma investigação para validar este método de forma inequívoca, nomeadamente através da inclusão de mais replicados, para garantir que a árvore de treino do modelo possui uma base de comparação robusta, e de mais amostras incógnitas, para validar o método de discriminação.

Do ponto de vista forense, cada cartucho possui um tipo de pólvora específico, o que significa que, caso sejam recolhidos cartuchos das cenas de crime e seja efetuada a análise dos resíduos de pólvora, torna-se possível saber se o cartucho em questão foi adulterado pelo próprio utilizador ou se mantém as características descritas pela marca, permitindo rastrear a origem da pólvora utilizada e chegar mais rapidamente ao vendedor e ao comprador da pólvora/cartucho em questão. Isto apenas será possível caso se recolha

uma quantidade suficiente de RD da cena de crime, pois a extração dos compostos presentes, quer na pólvora, quer nos seus RD, torna-se difícil quando as quantidades disponíveis são pequenas.

Para concluir, salienta-se ainda que as pólvoras utilizadas apenas representam uma pequena parte do mercado de propulsores e explosivos existente hoje em dia e que qualquer dos modelos e técnicas referidas acima apenas é aplicável em análises que envolvam as pólvoras utilizadas neste estudo, ou derivados semelhantes das mesmas. No futuro, será necessário efetuar este tipo de análises incluindo exemplares de todas as pólvoras ou tipos de pólvoras existentes, de forma a criar uma base de dados que possibilite a correta identificação de qualquer tipo de pólvora, em contextos policiais e forenses.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albino de Carvalho, M., Talhavini, M., Pimentel, M. F., Amigo, J. M., Pasquini, C., Junior, S. A., & Weber, I. T. (2018). NIR hyperspectral images for identification of gunshot residue from tagged ammunition. *Analytical Methods*, 10(38), 4711–4717. <https://doi.org/10.1039/c8ay01341a>
- Benito, S., Abrego, Z., Sánchez, A., Unceta, N., Goicolea, M. A., & Barrio, R. J. (2015). Characterization of organic gunshot residues in lead-free ammunition using a new sample collection device for liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Forensic Science International*, 246, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.11.002>
- Bochyński, P. J., Karpiewska, A., Kuliczowski, M., & Dobosz, T. (2017). Smoothbore hunting ammunition – a historical overview. *Archives of Forensic Medicine and Criminology*, 1, 68–89. <https://doi.org/10.5114/amsik.2017.70339>
- Bueno, J., Sikirzhytski, V., & Lednev, I. K. (2012). Raman spectroscopic analysis of gunshot residue offering great potential for caliber differentiation. *Analytical Chemistry*, 84(10), 4334–4339. <https://doi.org/10.1021/ac203429x>
- Bueno, J., Sikirzhytski, V., & Lednev, I. K. (2013). Attenuated total reflectance-FT-IR spectroscopy for gunshot residue analysis: Potential for ammunition determination. *Analytical Chemistry*, 85(15), 7287–7294. <https://doi.org/10.1021/ac4011843>
- Burleson, G. L., Gonzalez, B., Simons, K., & Yu, J. C. C. (2009). Forensic analysis of a single particle of partially burnt gunpowder by solid phase micro-extraction-gas chromatography-nitrogen phosphorus detector. *Journal of Chromatography A*. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.03.074>
- Chajistamatiou, A. S., & Bakeas, E. B. (2016). A rapid method for the identification of nitrocellulose in high explosives and smokeless powders using GC-EI-MS. *Talanta*, 151, 192–201. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.01.038>
- Escopesa. (2018). Cartuchos J&G. Elige resultados. Espanha: Nobel Sports España.

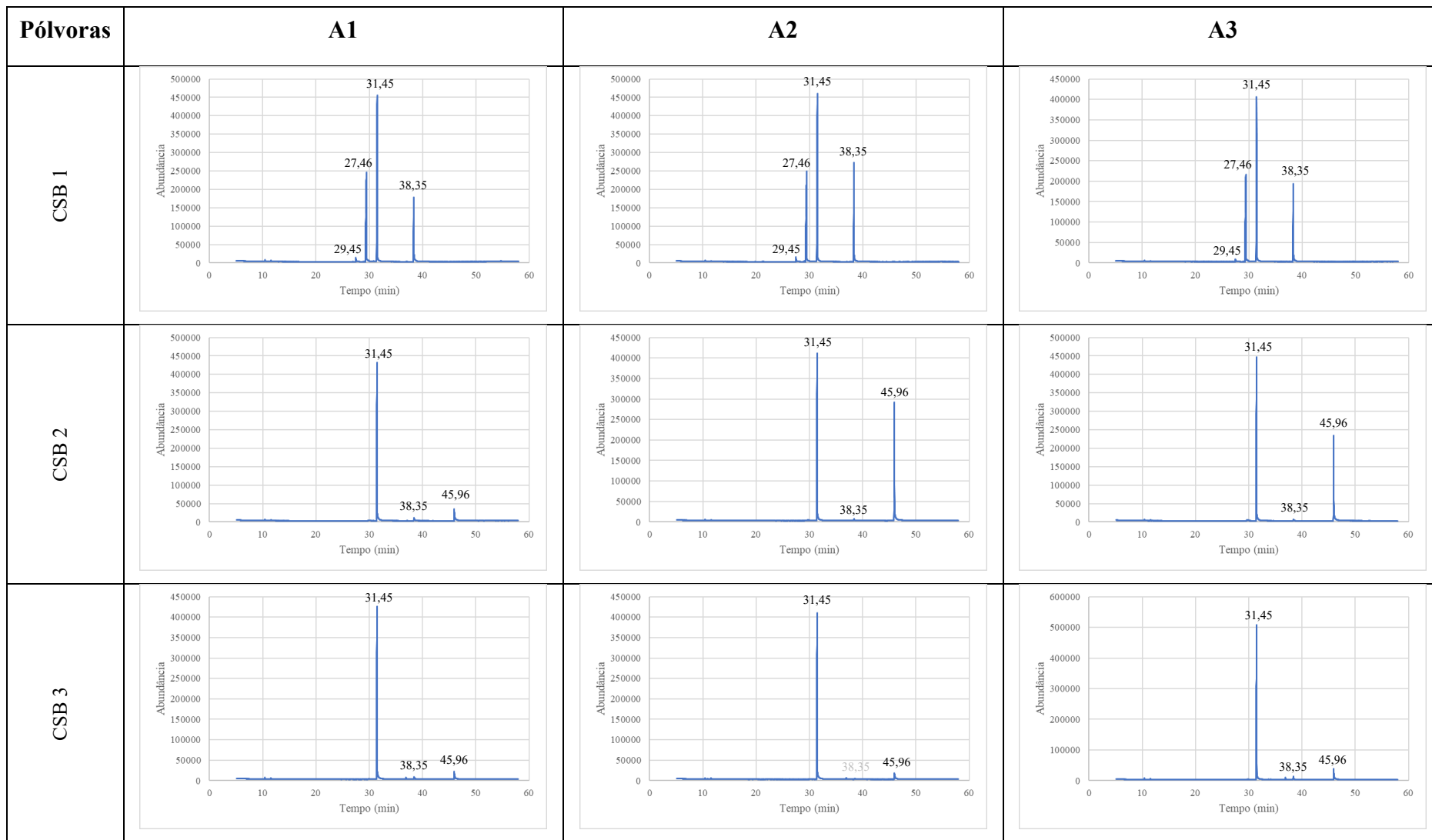
- Fernández de la Ossa, M. Á., Amigo, J. M., & García-Ruiz, C. (2014). Detection of residues from explosive manipulation by near infrared hyperspectral imaging: A promising forensic tool. *Forensic Science International*, 242, 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.06.023>
- Fryš, O., Bajerová, P., Eisner, A., Mudruňková, M., & Ventura, K. (2011). Method validation for the determination of propellant components by Soxhlet extraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 34(18), 2405–2410. <https://doi.org/10.1002/jssc.201100279>
- Gassner, A. L., Ribeiro, C., Kobylinska, J., Zeichner, A., & Weyermann, C. (2016). Organic gunshot residues: Observations about sampling and transfer mechanisms. *Forensic Science International*, 266, 369–378. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2016.06.029>
- Gassner, A. L., & Weyermann, C. (2016). LC-MS method development and comparison of sampling materials for the analysis of organic gunshot residues. *Forensic Science International*, 264, 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2016.03.022>
- Heramb, R. M., & McCord, Bb. R. (2002). Manufacture of Smokeless Powders and their Forensic Analysis: A Brief Rewiev. *Forensic Science Communication*, 4(2), 2. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Laboratory Services, A. (2018). *ATF-LS-E09 Detection of Explosives by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*.
- López-López, M., Delgado, J. J., & García-Ruiz, C. (2012). Ammunition identification by means of the organic analysis of gunshot residues using Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 84(8), 3581–3585. <https://doi.org/10.1021/ac203237w>
- Pellicer, A., & Bravo, M. del C. (2011). Near-infrared spectroscopy: A methodology-focused review. *Seminars in Fetal and Neonatal Medicine*, 16(1), 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.siny.2010.05.003>
- Reis, E. L. T., Souza Sarkis, J. E., Neto, O. N., Rodrigues, C., Kakazu, M. H., & Viebig, S. (2003). A New Method for Collection and Identification of Gunshot Residues from the Hands of Shooters. *Journal of Forensic Sciences*, 48(6), 2002441. <https://doi.org/10.1520/jfs2002441>

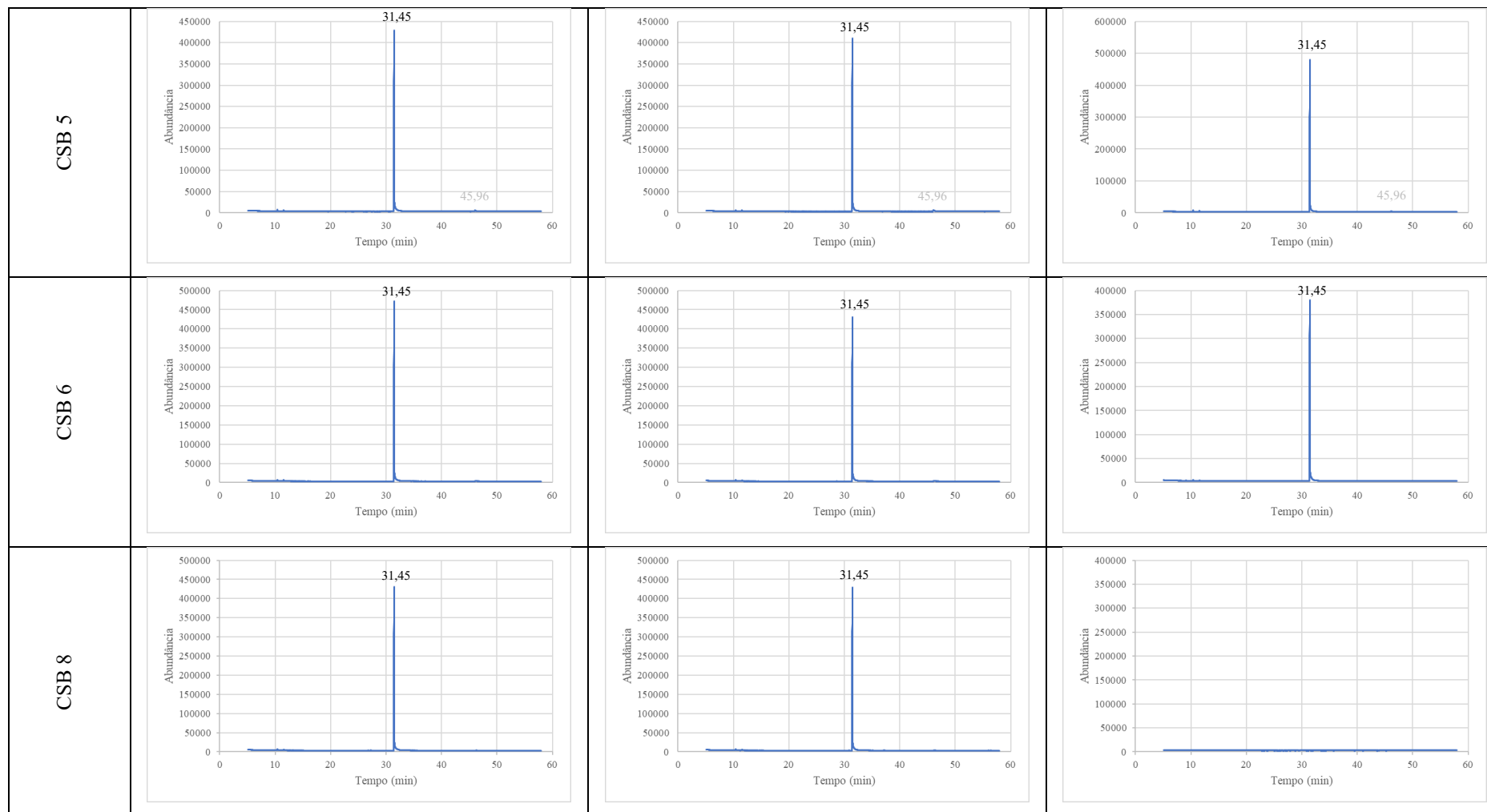
- Saverio Romolo, F., & Margot, P. (2001). Identification of gunshot residue: A critical review. *Forensic Science International*, 119(2), 195–211. [https://doi.org/10.1016/S0379-0738\(00\)00428-X](https://doi.org/10.1016/S0379-0738(00)00428-X)
- Sharma, S. P., & Lahiri, S. C. (2005). Characterization and identification of explosives and explosive residues using GC/MS, an FTIR microscope, and HPTLC. *Journal of Energetic Materials*, 23(4), 239–264. <https://doi.org/10.1080/07370650591006795>
- Smyth Wallace, J. (2008). Chemical Analysis of Firearms, Ammunition, and Gunshot Residue. In *Chemical Analysis of Firearms, Ammunition, and Gunshot Residue*. <https://doi.org/10.1201/9781420069716>
- Stefanuto, P.-H., Perrault, K., Focant, J.-F., & Forbes, S. (2015). Fast Chromatographic Method for Explosive Profiling. *Chromatography*, 2(2), 213–224. <https://doi.org/10.3390/chromatography2020213>
- Tamiri, T., & Zitrin, S. (1986). Capillary column gas chromatography/mass spectrometry of explosives. *Journal of Energetic Materials*, 4(1–4), 215–237. <https://doi.org/10.1080/07370658608011343>
- Tarifa, A., & Almirall, J. R. (2015). Fast detection and characterization of organic and inorganic gunshot residues on the hands of suspects by CMV-GC/MS and LIBS. *Science and Justice*, 55(3), 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2015.02.003>
- Taudte, R. V., Beavis, A., Blanes, L., Cole, N., Doble, P., & Roux, C. (2014). Detection of gunshot residues using mass spectrometry. *BioMed Research International*. <https://doi.org/10.1155/2014/965403>
- Taudte, R. V., Roux, C., Blanes, L., Horder, M., Kirkbride, K. P., & Beavis, A. (2016). The development and comparison of collection techniques for inorganic and organic gunshot residues. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9357-7>
- Tocchetto, D. (2006). *Balística Forense: Aspectos técnicos e jurídicos* (4ª ed.). Campinas SP: Millennium.
- Vermelho, L. (2012). *Caracterização Física e Química da Pólvora*. Instituto Superior Técnico de Lisboa.
- Winter, F. H., Neufeld, M. J., & Dougherty, K. (2012). Was the rocket invented or

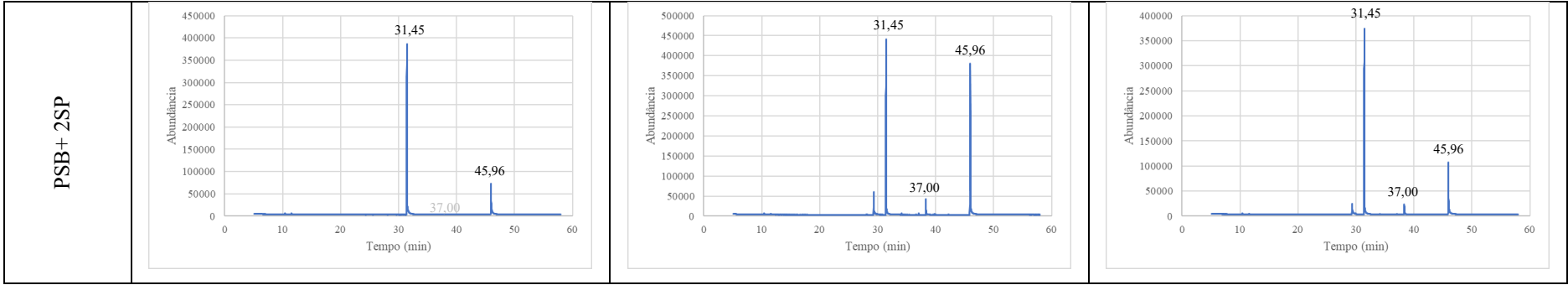
- accidentally discovered? Some new observations on its origins. *Acta Astronautica*, 77, 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2012.03.014>
- Yinon, J. (1977). Analysis of explosives. *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 7(1), 1–35. <https://doi.org/10.1080/10408347708542697>
- Zapata, F., Ferreiro-González, M., & García-Ruiz, C. (2018). Interpreting the near infrared region of explosives. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 204, 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.002>

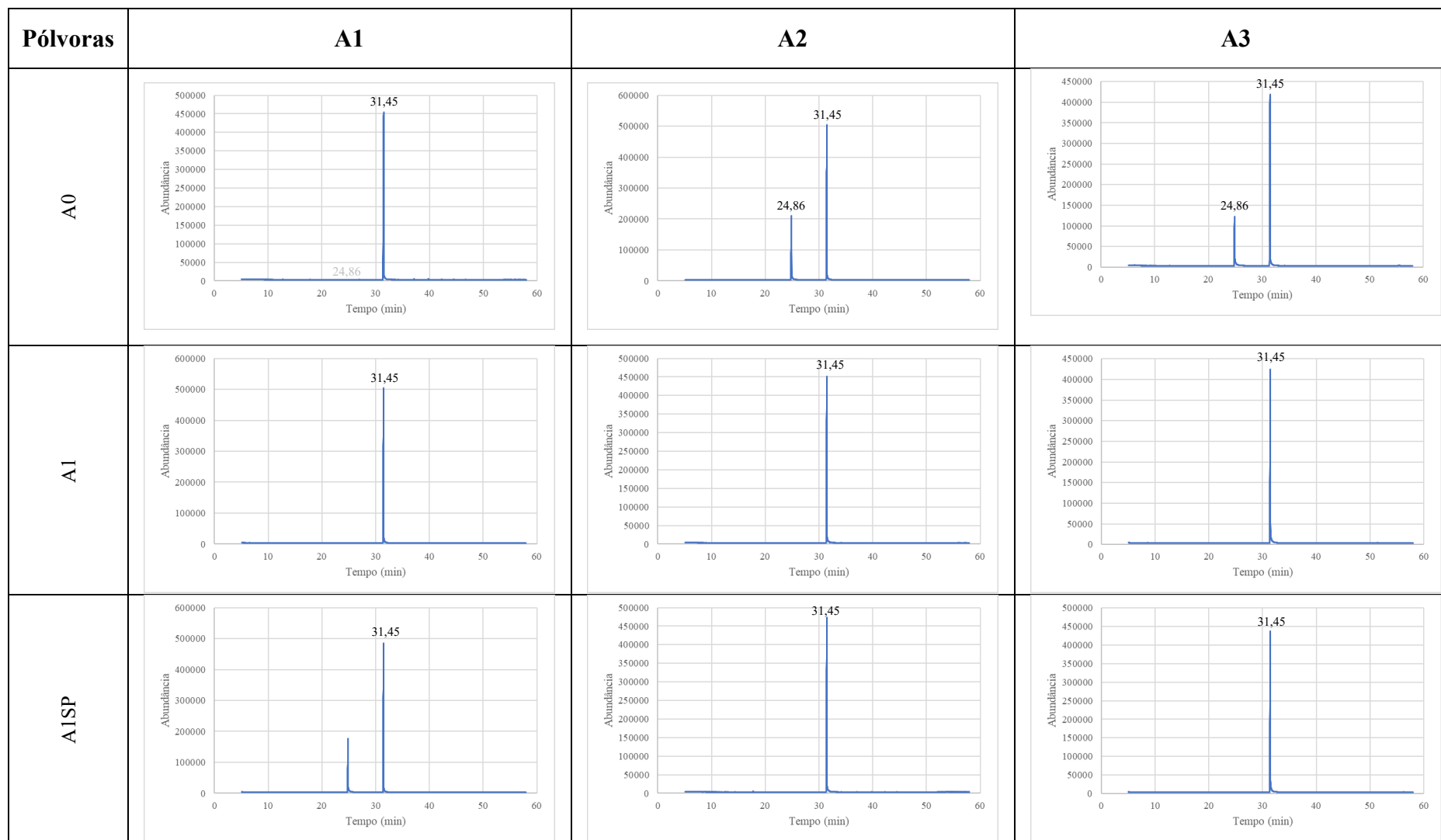
6. ANEXOS

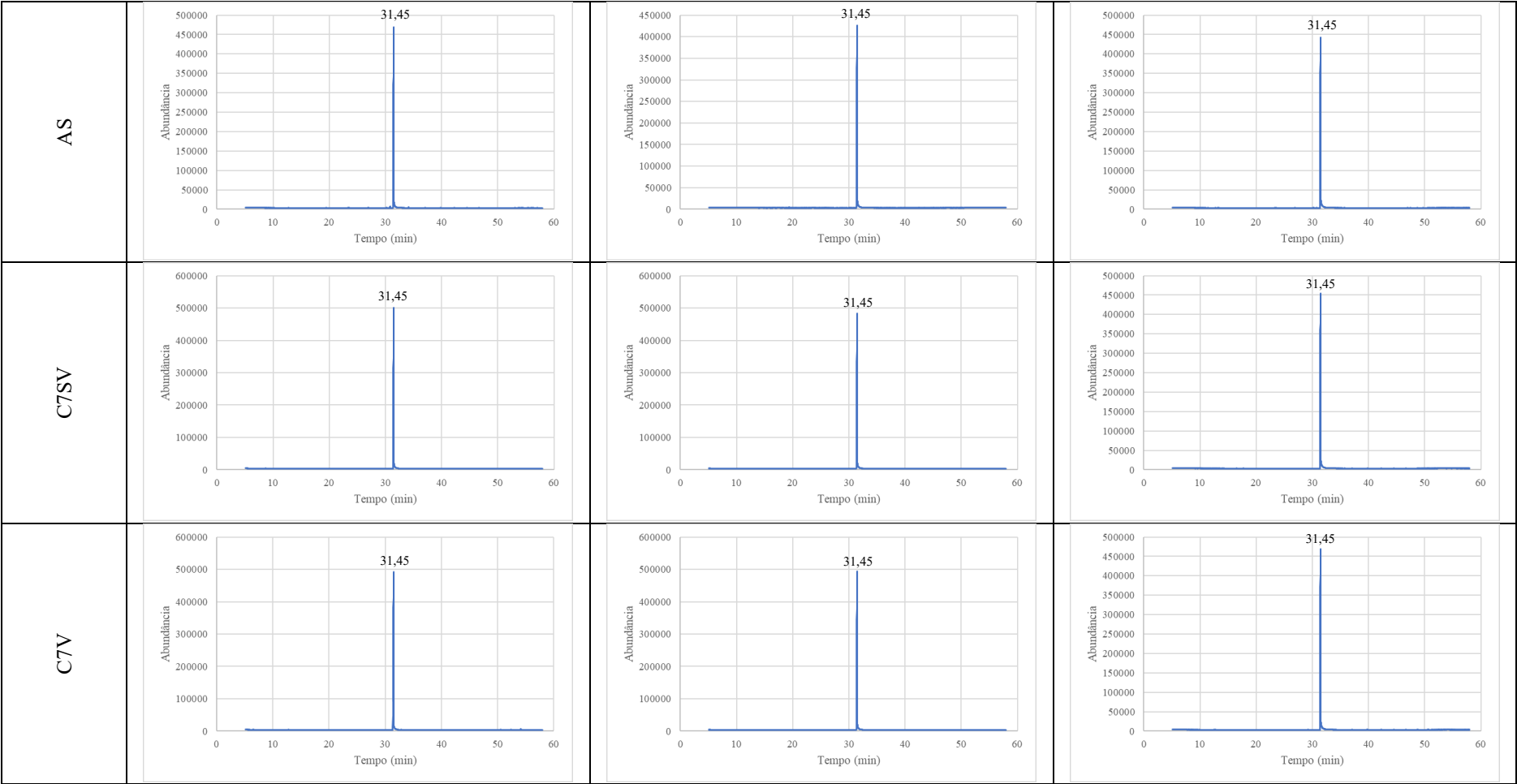
Anexo 1: Cromatogramas das pólvoras da marca *Maxam*, dissolvidas em DCM, obtidos através da análise por GC/MS.

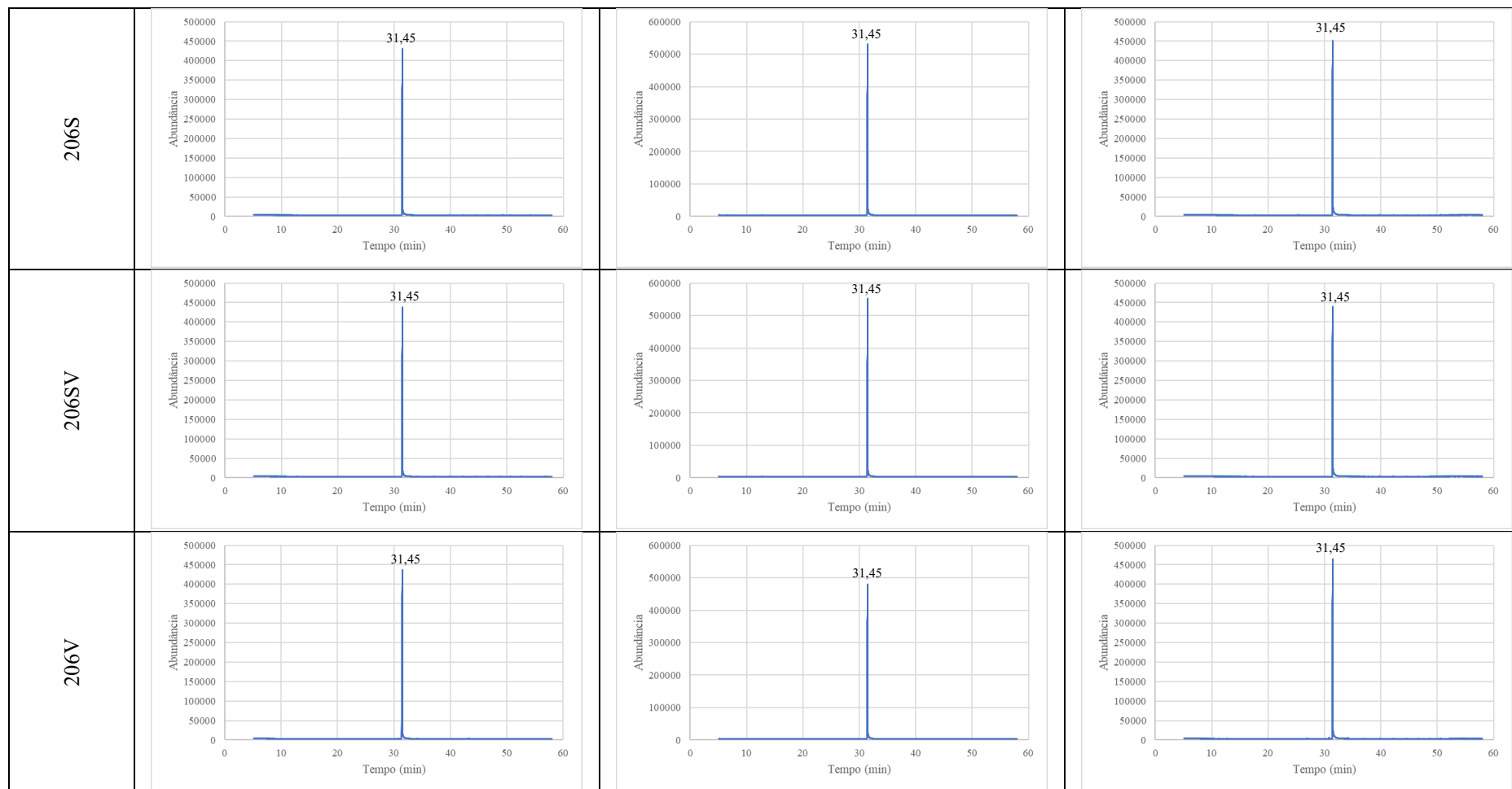


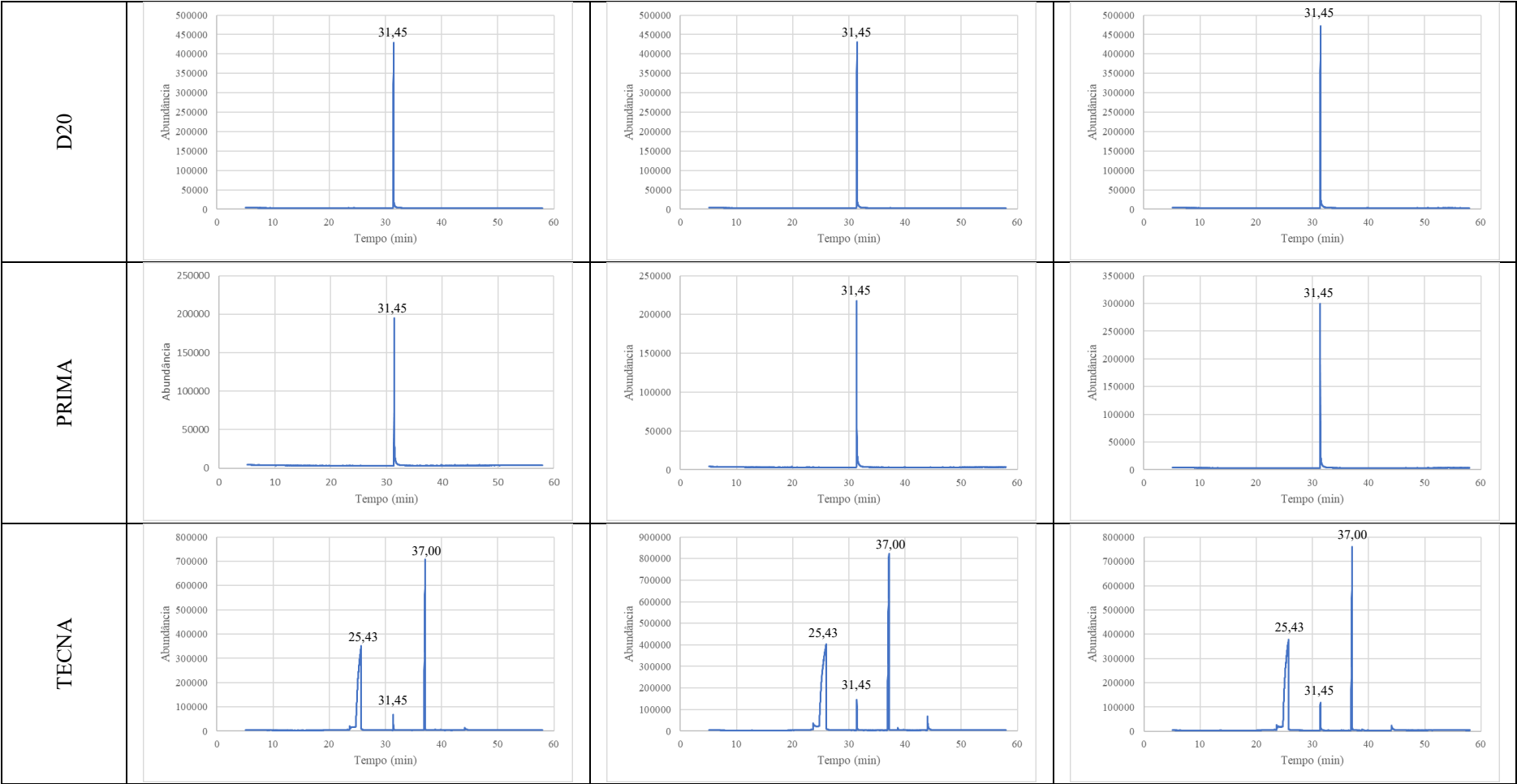




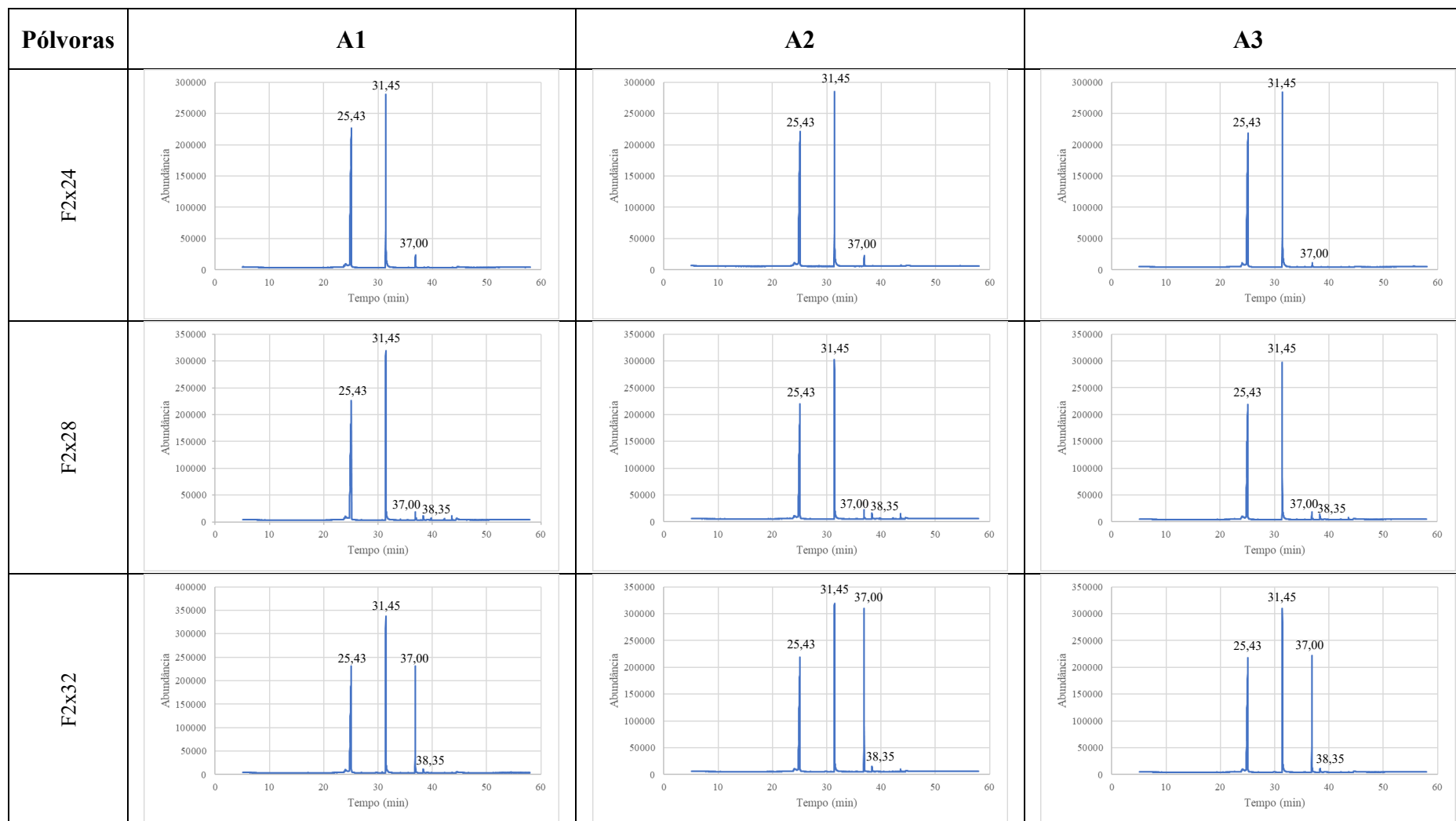
Anexo 2: Cromatogramas das pólvoras da marca *Nobel Sports*, dissolvidas em DCM, obtidos através da análise por GC/MS.

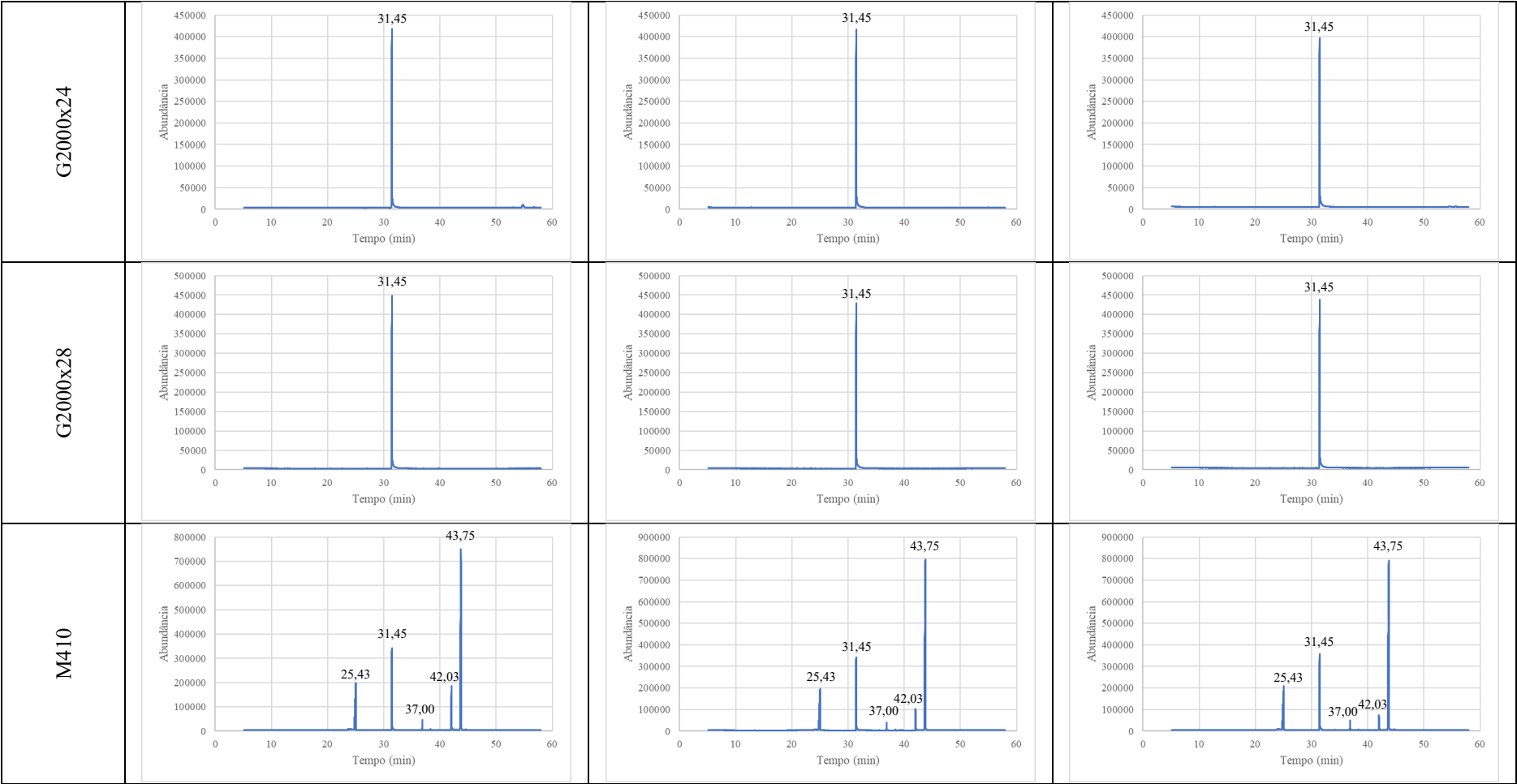


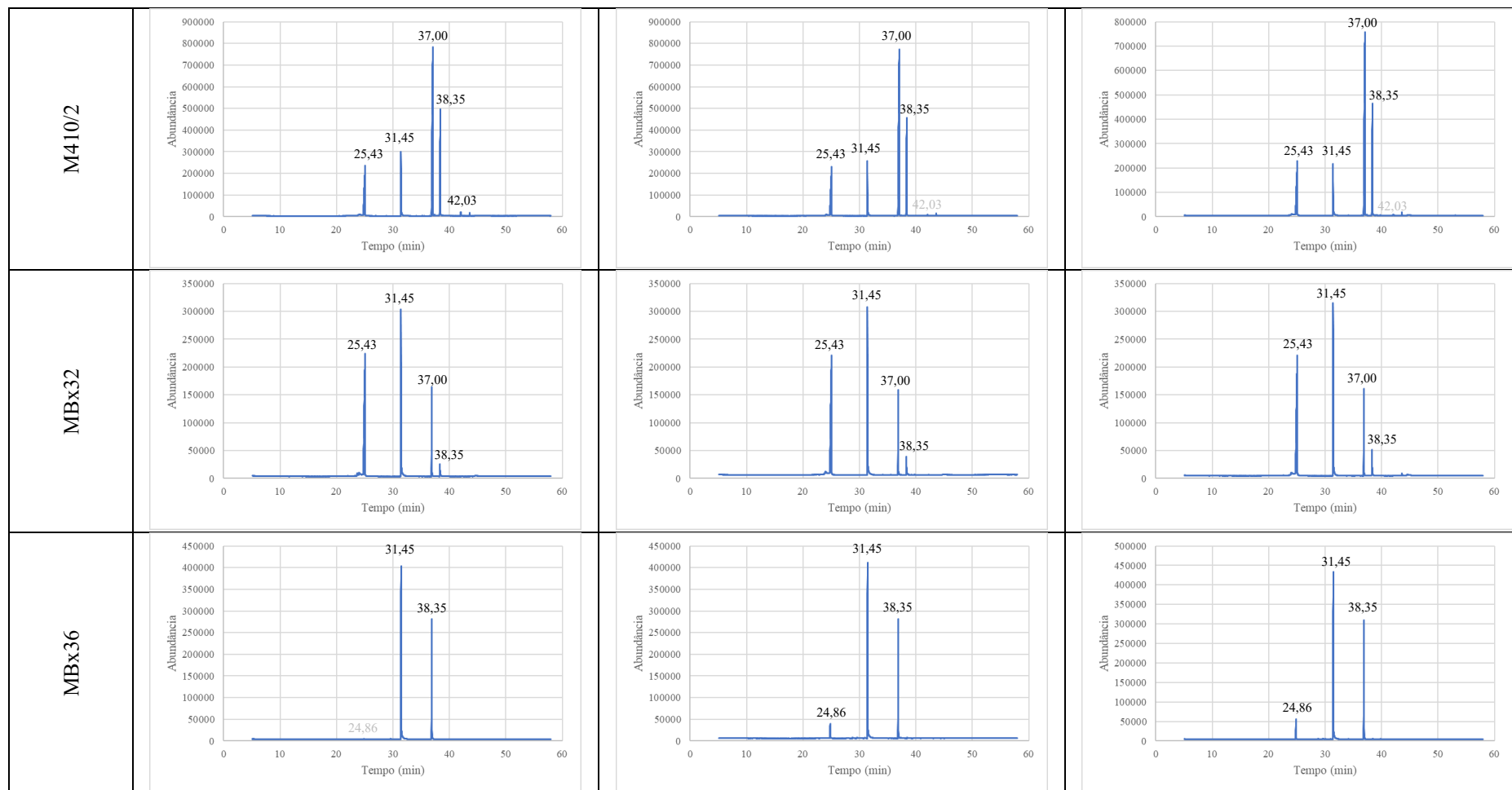


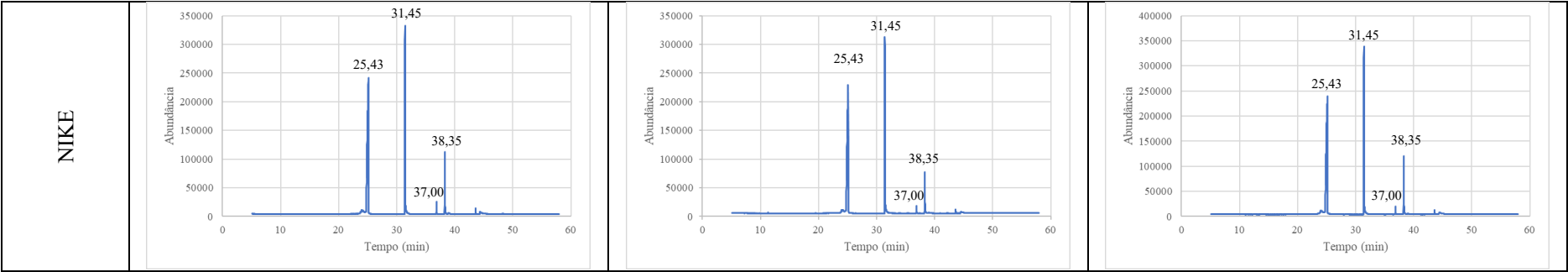


Anexo 3: Cromatogramas das pólvoras da marca *Baschieri & Pellagri*, dissolvidas em DCM, obtidos através da análise por GC/MS.





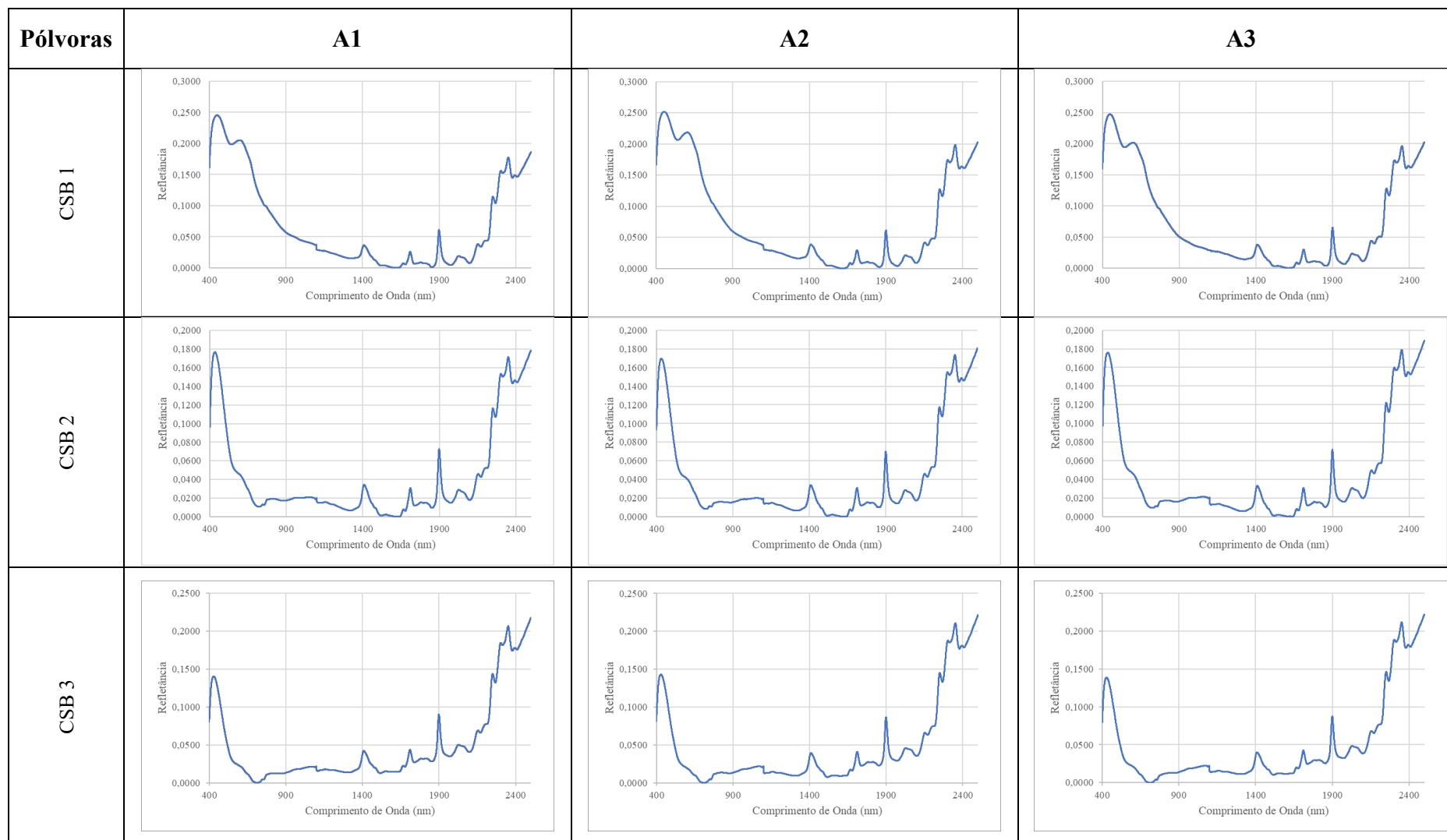


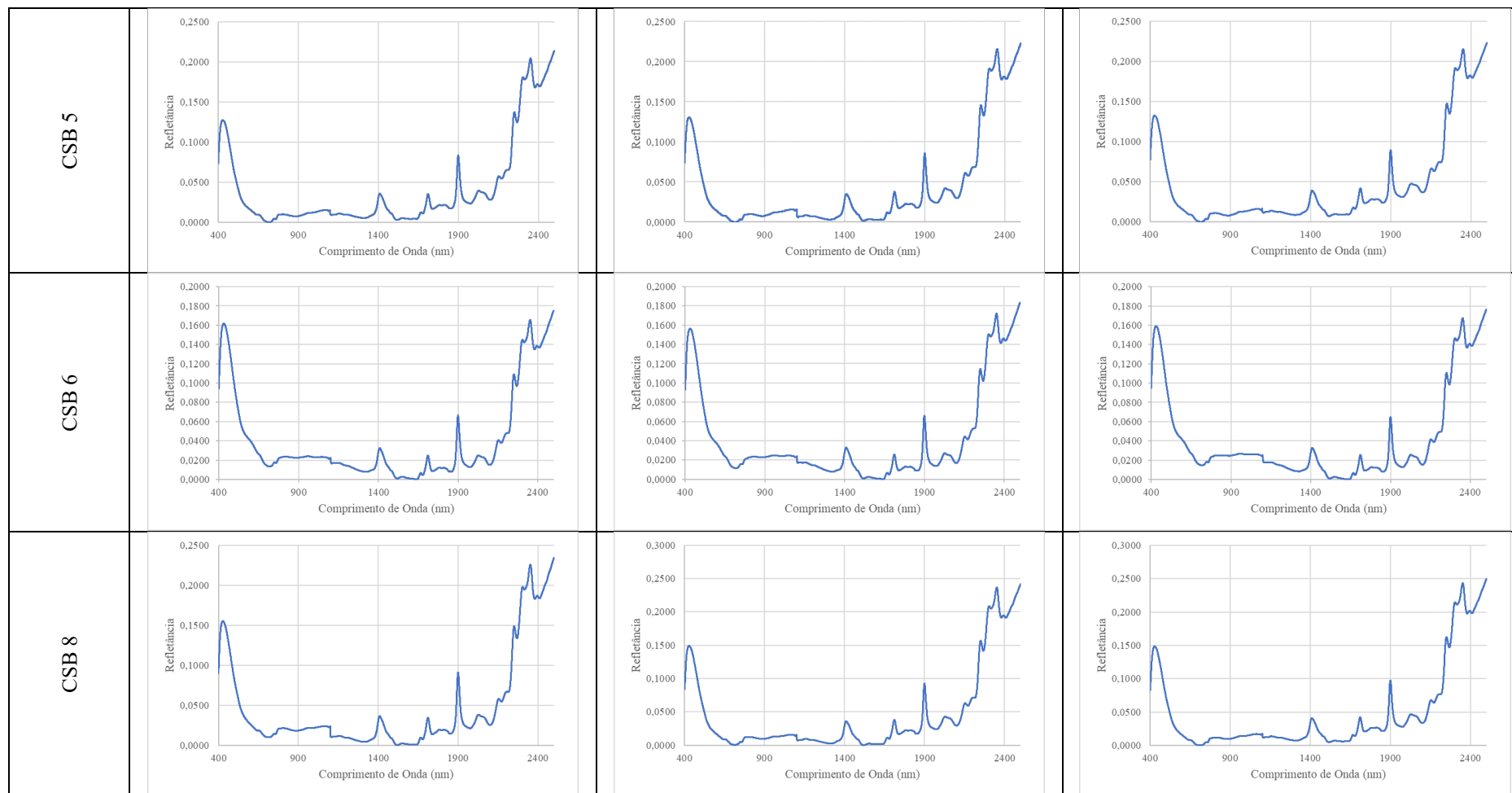


Anexo 4: Tabela de compostos GC/MS e respectivas percentagens

RT	CSB1	CSB2	CSB3	CSB5	CSB6	CSB8	PSB2/3/5	A0	A1	A1SP	A5	C7SV	C7V	20G5	20G6V	20G6V	D20	PRIMA	TECNA	F2x24	F2x28	F2x32	G2000x24	G2000x38	M410	M410/2	MbX32	MbX36	NIKE
12.74	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.10%	0.08%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
17.77	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.02%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
22.62	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.03%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
23.64	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.65%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
24.01	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	1.67%	1.58%	1.46%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	1.45%	0.00%	1.43%
24.86	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	25.40%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	2.34%	0.00%
25.43	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	66.07%	63.45%	63.29%	51.64%	0.00%	0.00%	19.89%	21.17%	53.31%	0.00%	62.21%
27.4567	1.46%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
28.77	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.26%	0.00%
29.4467	34.50%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
29.60	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.33%	0.00%
29.9200	0.00%	0.30%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
30.8	0.08%	0.00%	0.00%	0.08%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.02%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
31.45	46.19%	72.54%	90.24%	98.35%	99.82%	99.78%	68.05%	74.50%	99.58%	99.81%	99.44%	99.93%	99.38%	99.72%	99.70%	99.05%	99.86%	99.14%	1.65%	32.76%	31.00%	28.30%	97.82%	99.65%	15.73%	8.93%	29.88%	65.31%	27.27%
33.87	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.01%
34.14	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.14%	0.00%	0.08%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.06%	0.00%	0.00%	0.00%	0.02%	0.00%	0.00%	0.00%	0.02%
35.56	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.04%	0.02%	0.03%	0.00%	0.00%	0.02%	0.01%	0.04%	0.02%	0.02%
36.48	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.03%	0.00%	0.00%	0.00%
36.995	0.00%	0.00%	0.76%	0.00%	0.00%	0.00%	0.12%	0.00%	0.09%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	30.17%	1.58%	1.28%	17.30%	0.00%	0.05%	1.26%	49.96%	10.95%	31.06%	1.00%
38.35	17.56%	1.51%	1.71%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	1.21%	0.88%	0.00%	0.00%	0.17%	18.75%	3.77%	0.00%	6.96%
38.47	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.08%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.23%	0.00%
38.78	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.14%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
39.78	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.12%	0.00%	0.00%	0.04%	0.02%	0.02%	0.00%	0.00%	0.02%
42.03	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	4.30%	0.28%	0.00%	0.00%	0.00%
42.23	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.11%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.02%
42.53	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.03%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
42.89	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.04%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
43.61	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.13%	0.66%	0.17%	0.00%	0.00%	0.00%	0.35%	0.00%	0.54%
43.75	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	57.85%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
44.0633	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	1.20%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
44.49	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.06%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
45.9600	0.00%	25.29%	6.90%	1.34%	0.00%	0.00%	25.12%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
46.65	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.01%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%

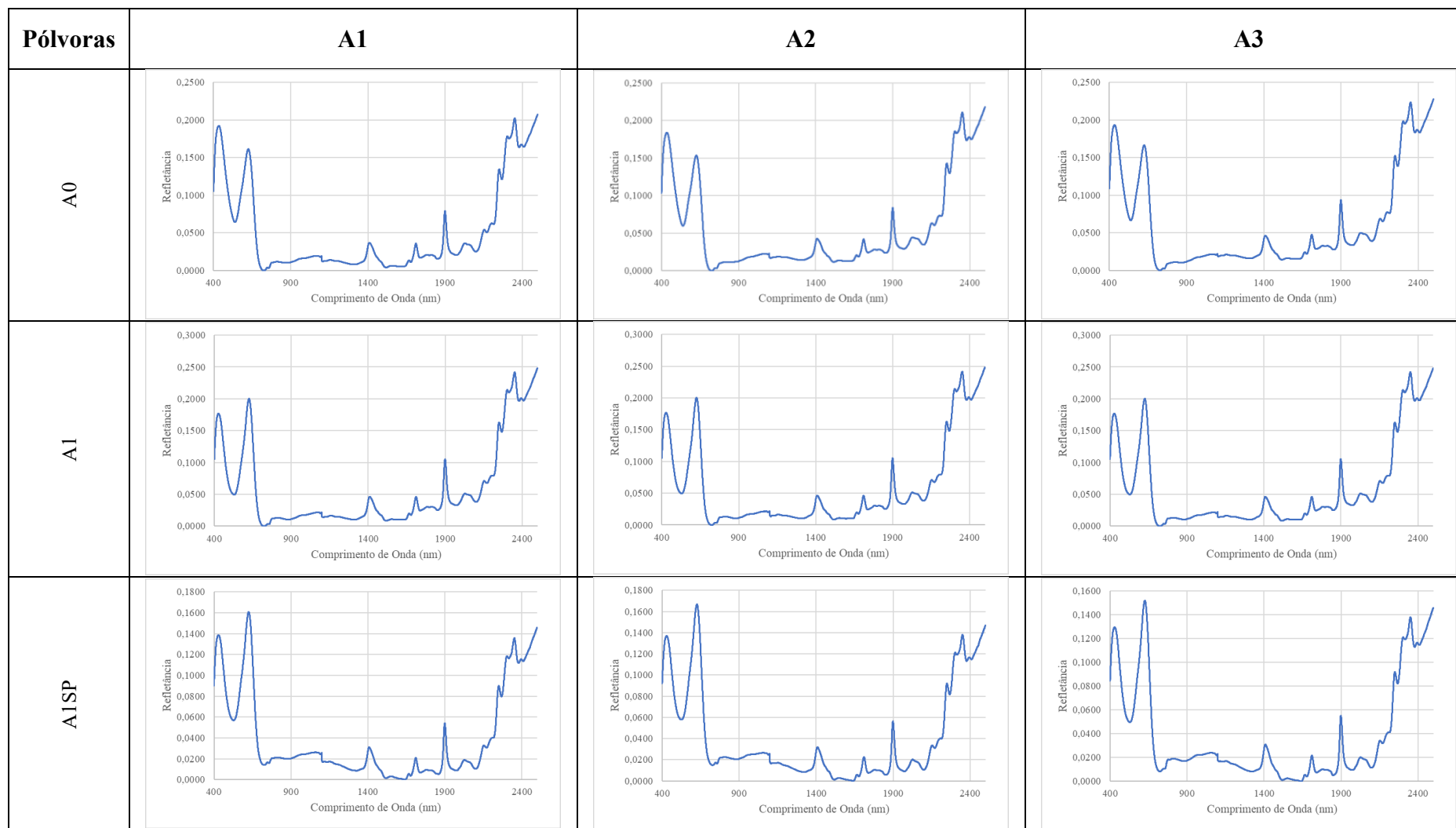
Anexo 5: Espectros das pólvoras da marca *Maxam*, obtidos através da análise por NIRS.

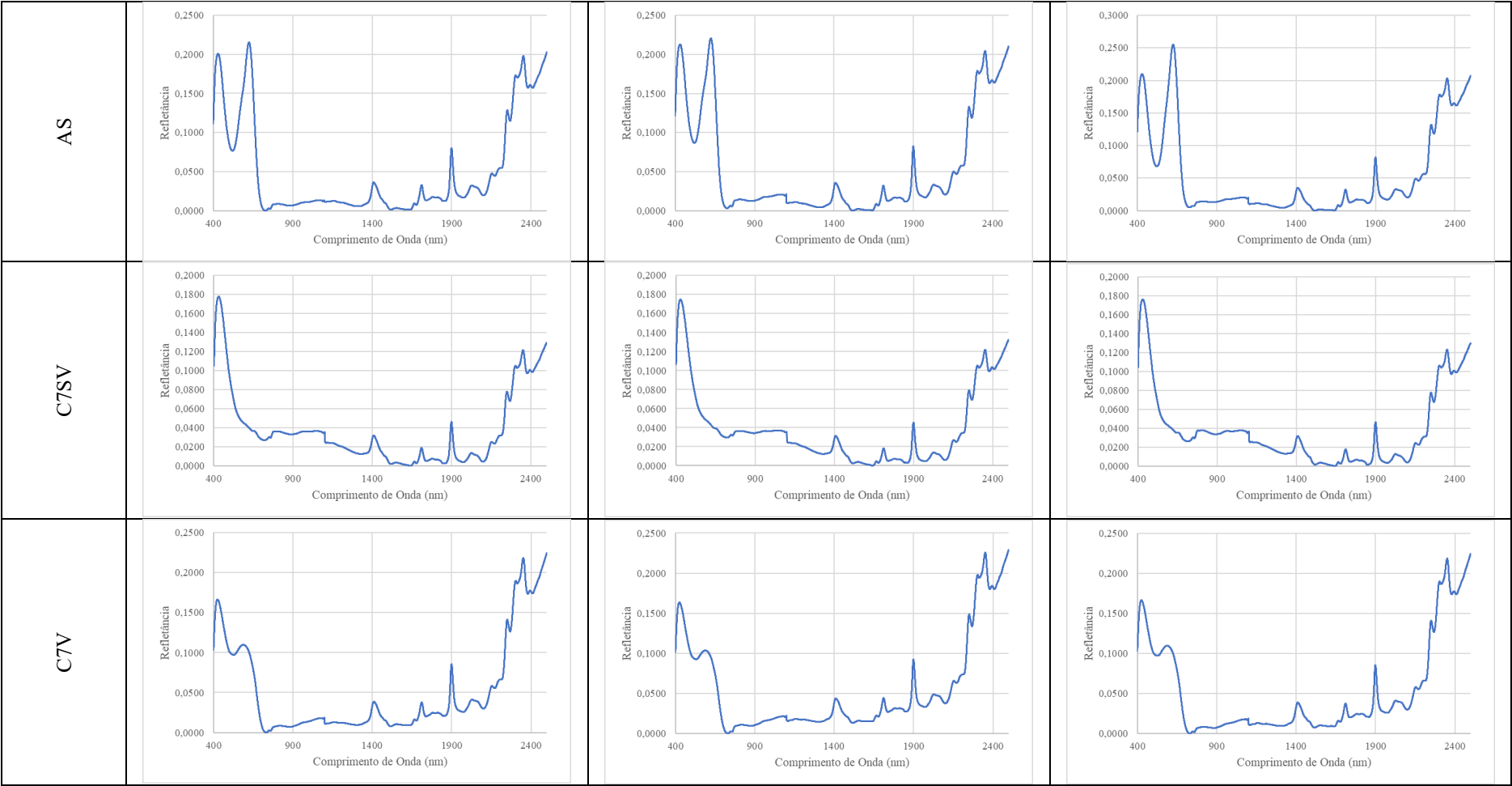


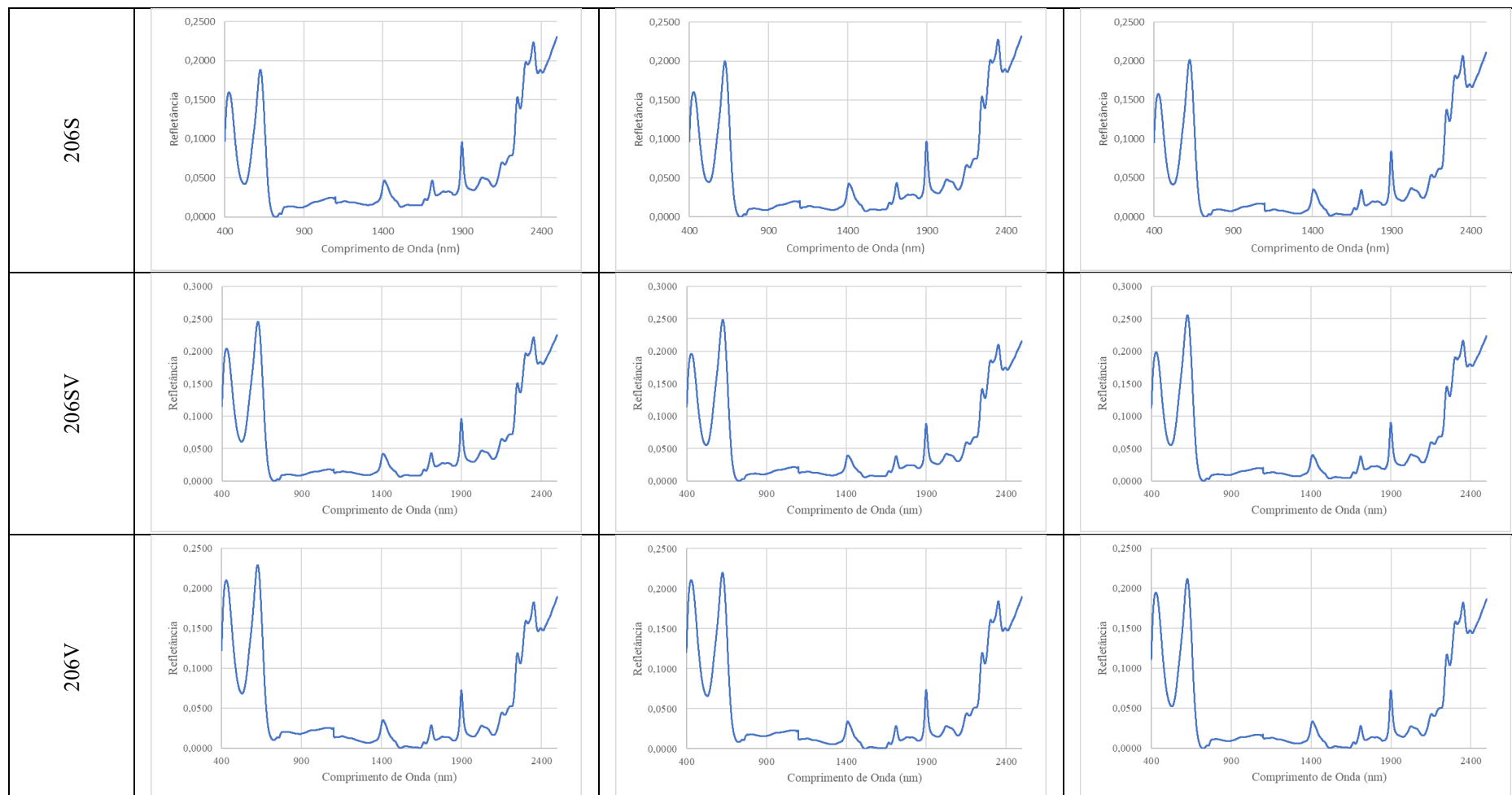


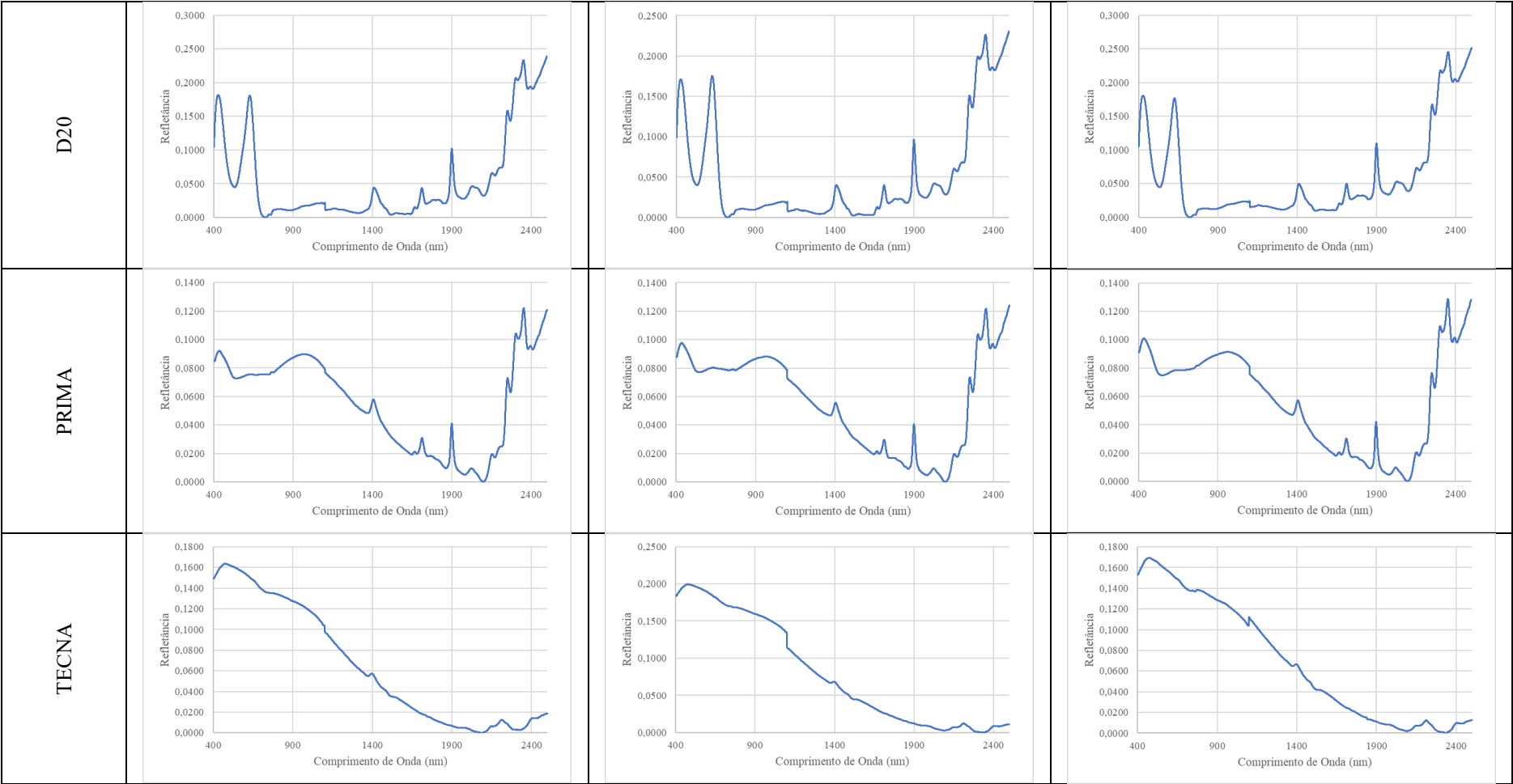


Anexo 6: Espectros das pólvoras da marca *Nobel Sports*, obtidos através da análise por NIRS.

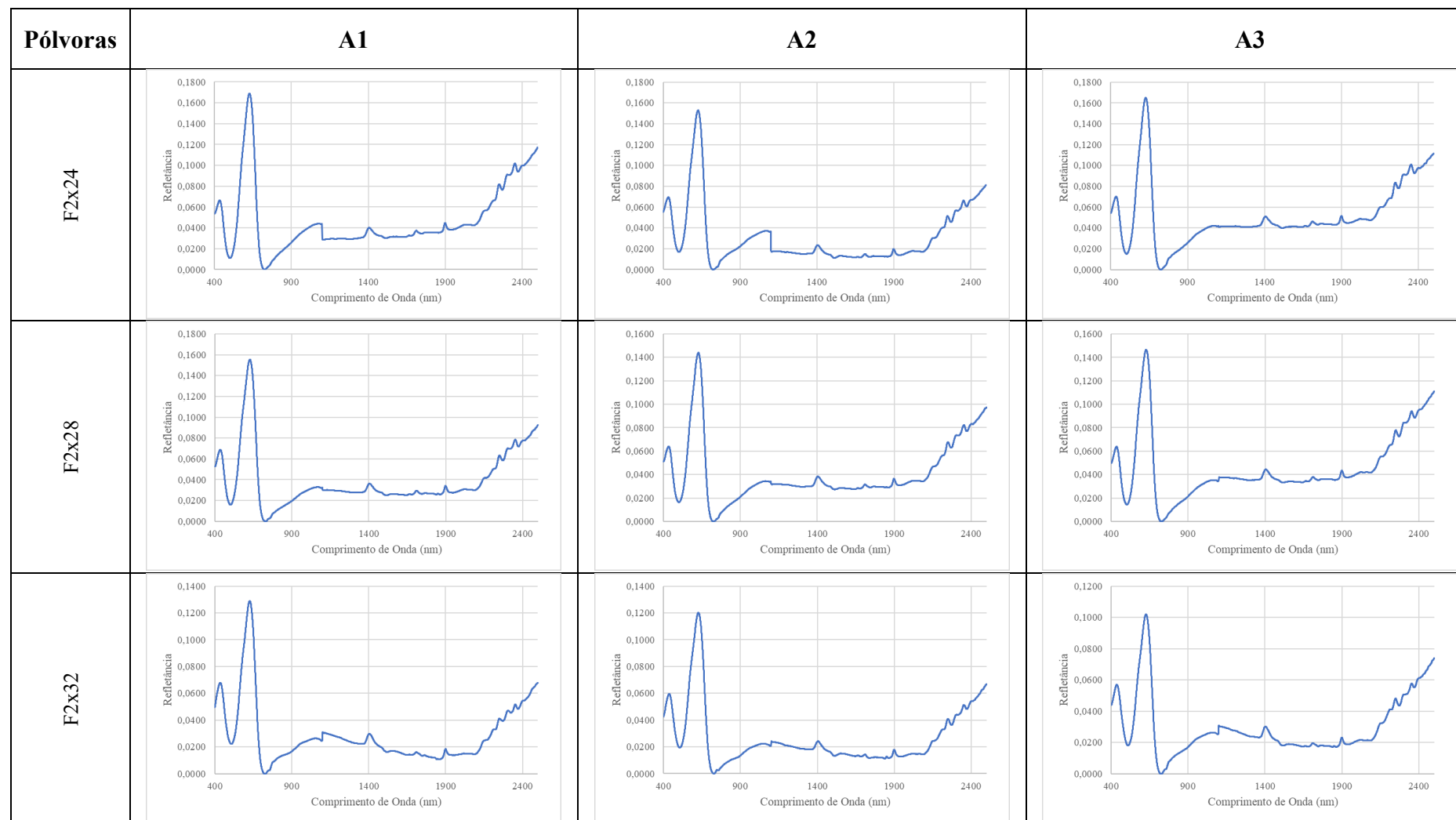


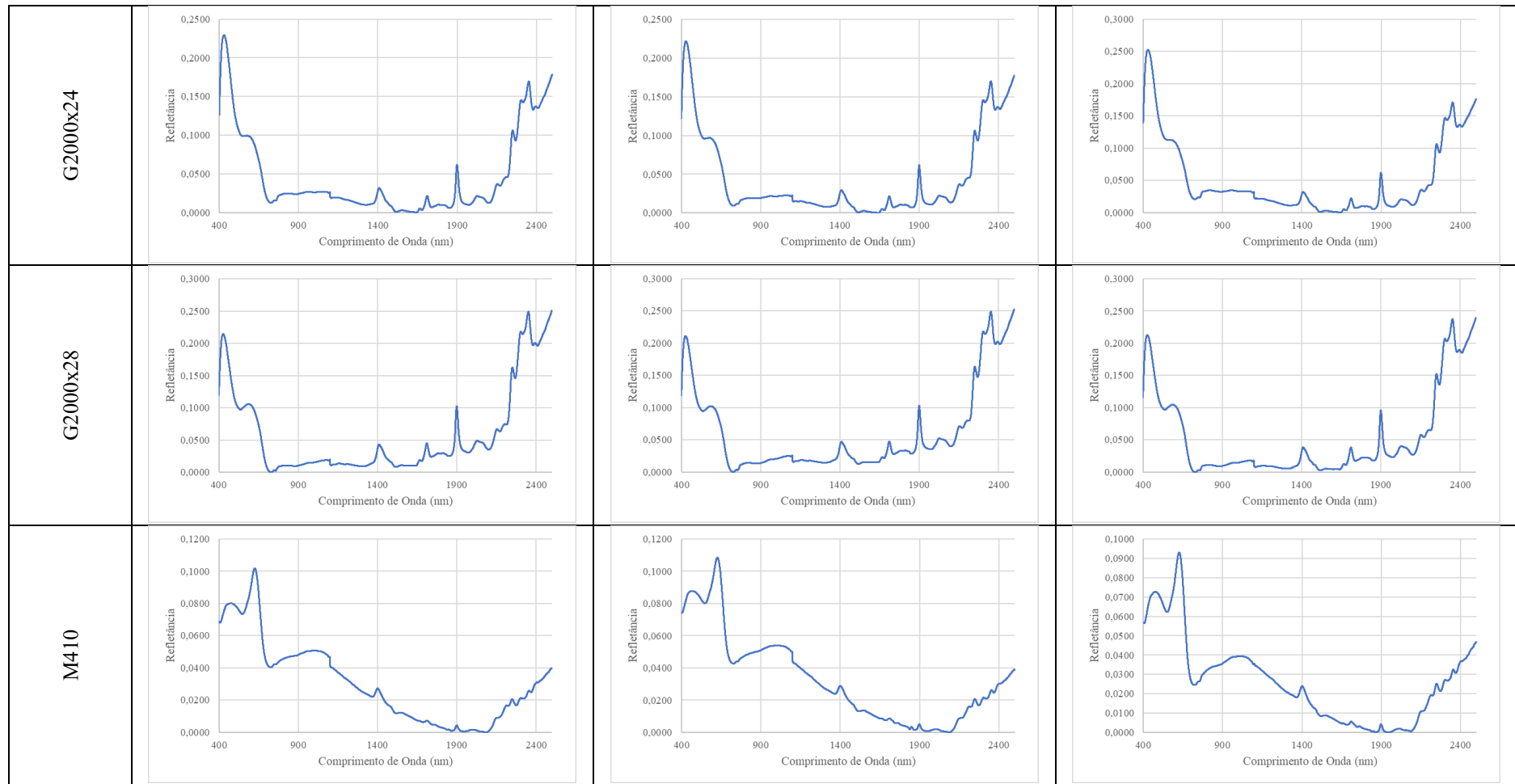


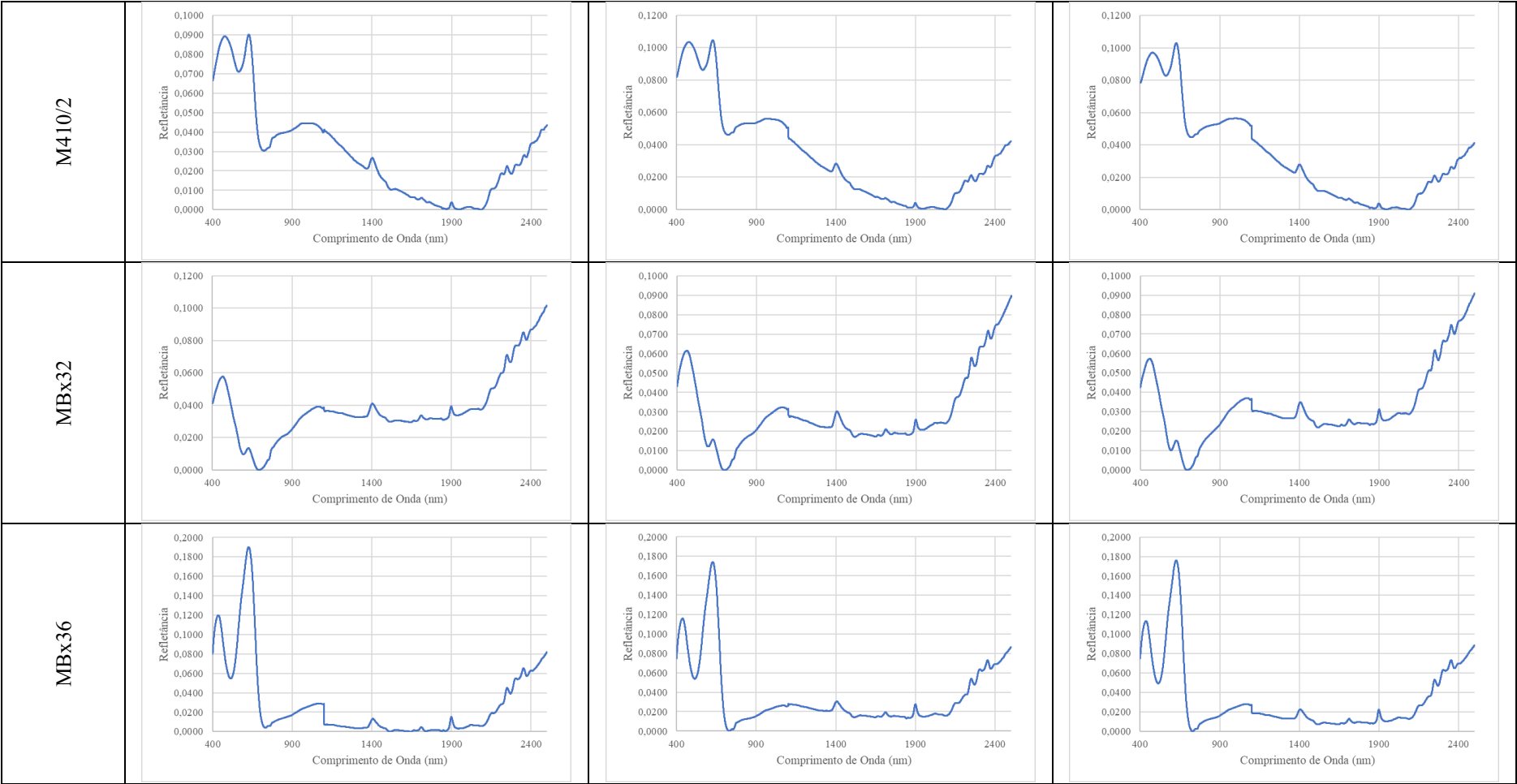




Anexo 7: Espectros das pólvoras da marca *Baschieri & Pellagri*, obtidos através da análise por NIRS.









Anexo 8: Configurações da *decision tree learner* – KNIME

Dialog - 0:1 - Excel Reader (XLS)

File

XLS Reader Settings | Flow Variables | Memory Policy

Select file to read:

C:\Users\jnesb\Documents\Egas Moniz\TESE\RESULTADOS\NIRS_spectragryph\NIRS_spectragryph_linhas.xlsx

Browse...

Adjust Settings:

Select the sheet to read: <first sheet with data>

Connect timeout [s]: 1

Column Names:

☒ Table contains column names in row number: 1 (Row numbers start with 1. Mouse over header to see row number.)

Row IDs:

☐ Generate RowIDs (index incrementing, starting with 'Row0') ☐ Generate RowIDs (index as per sheet content, skipped rows will increment index)

☒ Table contains row IDs in column: A ☐ Make row IDs unique

Select the columns and rows to read:

☐ Read entire data sheet, or ...

read columns from: A to:

and read rows from: 1 to:

Tip: Mouse over the column and row headers in the "File Content" tab to identify cell coordinates

On evaluation error:

☒ Insert an error pattern: #XL_EVAL_ERROR#

☐ Insert a missing cell

More Options:

☒ Skip empty columns ☐ Reevaluate formulas (leave unchecked if uncertain; see node description for details)

☒ Skip hidden columns ☐ Disable Preview (does not compute the output table structure)

☒ Skip empty rows

Preview | File Content

Preview with current settings: NIRS_spectragryph_linhas.xlsx [Folha1]

reload

Row ID	S Subtipo	D 400.0	D 400.5	D 401.0	D 401.5	D 402.0	D 402.5	D 403.0	D 403.5
Row1	CSB1	-0	0.003	0.005	0.008	0.01	0.013	0.015	0.018
Row2	CSB1	0	0.003	0.005	0.008	0.01	0.013	0.015	0.018

OK Apply Cancel ?

Dialog - 0:8 - Decision Tree Learner

File

Options | PMML Settings | Flow Variables | Memory Policy

General

Class column: S Subtipo

Quality measure: Gain ratio

Pruning method: No pruning

☐ Reduced Error Pruning

Min number records per node: 2

Number records to store for view: 10.000

☐ Average split point

Number threads: 8

☒ Skip nominal columns without domain information

Root split

☐ Force root split column

Root split column: D 2499.5

Binary nominal splits

☐ Binary nominal splits

Max #nominal: 10

☐ Filter invalid attribute values in child nodes

OK Apply Cancel ?

Anexo 9: Configurações da *decision tree predictor* – KNIME

Dialog - 0:4 - Excel Reader (XLS)

File

XLS Reader Settings | Flow Variables | Memory Policy

Select file to read:

C:\Users\inesb\Documents\Egas Moniz\TESE\RESULTADOS\NIRS_spectragryph\NIRS_spectragryph_linhas_medias.xlsx Browse...

Adjust Settings:

Select the sheet to read: <first sheet with data> Connect timeout [s]: 1

Column Names:

☒ Table contains column names in row number: 1 (Row numbers start with 1. Mouse over header to see row number.)

Row IDs:

☐ Generate RowIDs (index incrementing, starting with 'Row0') ☐ Generate RowIDs (index as per sheet content, skipped rows will increment index)

☒ Table contains row IDs in column: A ☐ Make row IDs unique

Select the columns and rows to read:

☐ Read entire data sheet, or ...

read columns from: A to: and read rows from: 1 to:

Tip: Mouse over the column and row headers in the "File Content" tab to identify cell coordinates

On evaluation error:

☒ Insert an error pattern: #XL_EVAL_ERROR#

☐ Insert a missing cell

More Options:

☒ Skip empty columns ☐ Reevaluate formulas (leave unchecked if uncertain; see node description for details)

☒ Skip hidden columns ☐ Disable Preview (does not compute the output table structure)

☒ Skip empty rows

Preview | File Content

Preview with current settings: NIRS_spectragryph_linhas_medias.xlsx [Folha1]

reload

Row ID	S Subtipo	D 400.0	D 400.5	D 401.0	D 401.5	D 402.0	D 402.5	D 403.0	D 403.5
Row1	CSB1	0	0.003	0.005	0.008	0.011	0.013	0.016	0.018
Row2	CSB2	0.018	0.021	0.024	0.027	0.03	0.033	0.036	0.039

OK Apply Cancel ?

Dialog - 0:5 - Decision Tree Predictor

File

Options | Flow Variables | Memory Policy

Maximum number of stored patterns for HiLite-ing: 10.000

☐ Change prediction column name

☐ Append columns with normalized class distribution

Suffix for probability columns

Anexo 10: Configurações do *scorer* – *KNIME*

Dialog - 0:6 - Scorer

File

Scorer | Flow Variables | Memory Policy

First Column

S Subtipo

Second Column

S Prediction (Subtipo)

Sorting of values in tables

Sorting strategy: Insertion order ☐ Reverse order

Provide scores as flow variables

☐ Use name prefix

Missing values

In case of missing values... ☒ Ignore ☐ Fail

OK Apply Cancel ?

Anexo 11: Matriz de Erro – *KNIME*

▲ Confusion Matrix - 0:6 - Scorer

File Hilite

Subtipo \ P...	CSB1	CSB2	CSB3	CSB5	CSB6
CSB1	1	0	0	0	0
CSB2	0	1	0	0	0
CSB3	0	0	1	0	0
CSB5	0	0	0	1	0
CSB6	0	0	0	0	1
CSB8	0	0	0	0	0
PSB+2SP	0	0	0	0	0
A0	0	0	0	0	0
A1	0	0	0	0	0
A1SP	0	0	0	0	0
AS	0	0	0	0	0
C7SV	0	0	0	0	0
C7V	0	0	0	0	0
206S	0	0	0	0	0
206SV	0	0	0	0	0
206V	0	0	0	0	0
D20	0	0	0	0	0
PRIMA	0	0	0	0	0
TECNA	0	0	0	0	0
F2x24	0	0	0	0	0
F2x28	0	0	0	0	0
F2x32	0	0	0	0	0
G2000x24	0	0	0	0	0
G2000x28	0	0	0	0	0
M410	0	0	0	0	0

< >

Correct classified: 29 Wrong classified: 0

Accuracy: 100 % Error: 0 %

Cohen's kappa (κ) 1

